

**Bernhard Adler, Ralf Müller**

**Seltene Erdmetalle**

Gewinnung, Verwendung und Recycling

# Berichte aus der Biomechatronik

Herausgegeben von Prof. Dr. Hartmut Witte  
Fachgebiet Biomechatronik an der TU Ilmenau

**Band 10**

# **Seltene Erdmetalle**

Gewinnung, Verwendung  
und Recycling

Bernhard Adler, Ralf Müller



Universitätsverlag Ilmenau  
2014

## Impressum

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

### **Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

### **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

ISSN 1865-9136 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-093-8 (Druckausgabe)

URN [urn:nbn:de:gbv:ilm1-2014100070](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:ilm1-2014100070)

---

Titelfoto: Dipl.-Biol. Helga Schulze | Bochum

## Geleitwort

Die Biomechatronik mag ja eine exotische Pflanze unter den Wissenschaften sein, aber was hat sie mit den Seltenen Erden zu tun? Wird jetzt von diesem breit angelegten Fach auch noch die Chemie vereinnahmt?

Der Grund für die hier vorgelegte Veröffentlichung in unserer Schriftenreihe ist zweigeteilt: Anwenderinteresse und Glück fanden zusammen.

Ob in Lehre oder Forschung jener der Biologie und Medizin nahen Technikwissenschaften, immer häufiger wird man für Hochtechnologieanwendungen wie Massenprodukte mit der Feststellung konfrontiert, der jeweilige Fortschritt sei nur durch Verwendung Seltener Erden möglich geworden. „Das Kontrastmittel für die Kernspintomographie ist Gadolinium.“ „China strebt die Weltherrschaft durch ein Monopol für Seltene Erden an!“ Wie kann ich derartige Feststellungen belastbar beurteilen, wenn ich gar nicht einmal so richtig weiß, was Seltene Erden sind? Die Seltenerd-Elemente hielten noch in der Schulzeit der Herausgeber einen Dornröschenschlaf, so dass die Unkenntnis kein Wunder ist – aber eine Schande für den Homo faber wäre es, wenn dem geweckten Interesse kein Lernen folgen würde.

Die Suche nach gesicherter Information brachte uns wegen seiner einzigartigen Expertise fast zwangsläufig in Kontakt mit Herrn Prof. em. Dr. sc. rer. nat. Bernhard Adler, der uns großzügig an seinem über Jahrzehnte erarbeiteten Wissen und seiner praktischen Erfahrung aus industrienahen Tätigkeiten teilhaben ließ. Und es ergab sich der Glücksfall, dass Herr Professor Adler ein aus seiner klassischen Wissenschaftlerperspektive unfertiges Manuskript dennoch bald veröffentlichen wollte – und wir ihn mit dem Argument, die Perfektionierung könne ja in überarbeiteten Auflagen erfolgen, zu einer Publikation überzeugen konnten. Daher freuen wir uns, den Interessierten ein bisher alternativloses wissenschaftliches Lehrbuch zu den günstigen Preisen eines nicht gewinnorientierten Universitätsverlages zugänglich machen zu können.

Nach dieser langen Vorrede aber nun zu der Frage, was es mit den Seltenen Erden denn so auf sich hat. In die untere Etage des Heiligen Periodensystems verbannt, weil Schulbücher und Rolltafeln für deren sachlogische Einordnung in die 6. Periode eine unhandliche Breite hätten einnehmen müssen, wurden sie lange Zeit als Laborkuriosa abgetan. Sie füllten in der Systematik eine noch unbesetzte innere Elektronenschale auf, das Konzept des Periodensystems wurde zur Selbstvergewisserung der

Wissenschaft in regelmäßigen Abständen bestätigt, und damit sei alles gesagt. Kaum ein naturwissenschaftlich Interessierter konnte mit ihren Symbolen konkrete Metalle verbinden. Sie galten ob ihrer chemischen Nähe zueinander als schwer unterscheidbare Zwilling Brüder.

Ihre unerwarteten und nur schrittweise erschlossenen physikalischen Eigenschaften, in denen sie dann sehr wohl ihre Individualität offenbarten, wurden erst unter neuen Fragestellungen und Anwenderbedarfen mit den neuartigen Technologien der Mikrotechnik, aber auch der Entwicklung der Werkstoffwissenschaften und sogar der Biowissenschaften, bekannt. Nun werden sogar unsere Studierenden der (Bio-) Mechatronik und der Biomedizinischen Technik mit solchen exotisch klingenden Namen wie Neodym, Yttrium und gar Gadolinium konfrontiert.

Die erstaunliche Palette an besonderen Fähigkeiten einzelner Vertreter dieser Gruppe der Seltenerden eröffnet noch längst nicht absehbare Einsatzfelder in zukunftsweisenden Technikbranchen wie der Nutzung von Alternativen Energien oder der Nanotechnologie. Sie ermöglichen schon seit Jahrzehnten hochpräzise Antriebe in Computertechnik (man denke an die rasante Entwicklung der Festplatten) und Robotik, erlauben ungeahnte Eigenschaften von Lasern, dienen als Medien in den modernen opto-elektronischen Kommunikationsmitteln, aber auch zur Herstellung bruchstärkerer Implantatkeramiken oder als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomografie.

Ihre spezifischen physiologischen Wirkungen sind noch weniger absehbar. Einerseits können Nanopartikel aus dieser erstaunlichen Familie das Zellwachstum im Tissue Engineering anregen, andererseits ist aber ihre Toxikologie keineswegs abgeklärt. Ihre Wirkungen in der Umwelt bei Freisetzung nach ihrem Gebrauch sind noch weitgehend unerforscht. Ein möglichst geschlossenes Recycling ist also nicht nur eine ökonomische Notwendigkeit, auch wenn das namensgebende Attribut «Seltene» angesichts der vielversprechenden Ergebnisse jahrzehntelanger Prospektion erfreulicherweise zu relativieren ist.

Seltenerdmetalle werden bei ihrem sorglosen Verbrauch zu einer limitierenden Größe wirtschaftlicher Entwicklung. So sollte sich die Konstruktionswissenschaft ebenso dem Problem des werkstoffgerechten Zerlegens von Elektronikbauteilen annehmen wie die Biochemische Technologie der Rückgewinnung auch aus feinstverteilten Agzien, die diese so wertvollen Elemente enthalten.

Mit wachsenden Kenntnissen sprießen die Ideen, es wachsen aber auch Verantwortung und Aufgaben.

Dass uns Herr Prof. Adler an seinem bewunderungswürdigen, auch industriell und ökonomisch wertvollen Wissen ohne jegliche Vorbehalte freizügig teilhaben lässt, zeichnet den echten Wissenschaftler aus und ehrt die Person Bernhard Adler mehr, als alle Worte es auszudrücken vermögen.

Herr oH Doz. Dr. rer. nat. habil. Ralf Müller, hochgeschätzter Kollege und Freund, hat sich in langjähriger Kenntnis der Biomechatronik und ihrer Fragen an „die Chemie“ der Aufgabe gestellt, die notwendigen Ergänzungen und Anpassungen für die Berichte aus der Biomechatronik im Diskurs zwischen den Autoren zu bahnen. Indem er darüber hinaus dem Fachgebiet bei dessen speziellen Problemen in Forschung und Lehre immer aufgeschlossen und uneigennützig zur Seite stand, gebührte dem Kollegen eine umfangreichere Laudatio zu seinem wissenschaftlichen Hintergrund und abwechslungsreichen Werdegang.

Die Herausgeber hoffen, dass er die Gelegenheit wahrnehmen wird, sein umfangreiches Werk zu sichten und Ausschnitte davon in einem unserer nächsten Berichtsbände zu veröffentlichen.

Wir wünschen den Kollegen in unser aller Interesse weiterhin ungebremsen Wissendurst und vor allem jene Gesundheit, welche nicht nur zum Leben seiner eigenen wissenschaftlichen Ansprüche unabdingbar ist.

Ilmenau, im April 2014

Hartmut Witte

Cornelius Schilling





## Danksagung

Vor 49 Jahren führte Herr Dr. H. Richter aus Wittenberg Prof. Bernhard Adler, der damals als Student dessen Praktikant war, in die Technologie der Trennung der Seltenen Erden ein und weckte im Autor sein Interesse an der Spektroskopie. Bei der Entstehung des vorliegenden Buches half Dr. Richter durch Diskussionen und Anregungen um die Aufarbeitung von Elektrogeräten für das Recycling der Seltenen Erden und stellte uneigennützig umfangreiche Spezialliteratur über Seltene Erden zur Verfügung. Dafür herzlichen Dank.

Des weiteren soll die Mitarbeiterin des Fachgebiets Biomechatronik, Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau/Thüringen, Frau Dipl.-Biol. Danja Voges für die Gestaltung der Grafiken, Tabellen sowie die wertvollen Ideen bei der Gestaltung der Schrift hervorgehoben werden. Den Herren Dr. Cornelius Schilling, Dipl.-Betriebswirt Wolfgang Kempf und Dipl.-Ing. Mike Stubenrauch sei für die Vermittlung des Austausches mit Fachvertreterinnen und -vertretern verschiedener Forschungsgebiete an der TU Ilmenau gedankt.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. med. habil. Hartmut F. Witte sei für die tatkräftige Unterstützung, sein fachliches Interesse sowie seine eingebrachten Ideen, die er unserem Vorhaben entgegenbrachte, herzlich gedankt.

Bernhard Adler, Halle/Saale

Ralf Müller, Erfurt



## Summary

In 1964, the nitrogen chemical plant in Piesteritz near Wittenberg opened to produce rare earth elements (REE), however only five of them were used in industry and technology. The predominant rest was placed in storage. Today, 50 years later, the five REE are starting to become a scarce commodity while the others are in stable demand.

The reason for the sudden REE boom is a result of their unique optical and magnetic properties, which derive from their electron configuration of the 4f-orbitals.

New applications for REE evolved in areas which nobody considered (or “would have considered/thought about”) 50 years ago. Some examples include power generation in wind energy plants, high density information transfer in fibre optics or medical diagnoses by magnetic resonance tomography. Furthermore, common mobile electrical drive engineering would not be reasonable without REE. The electric vehicles of the future rely on REE for their La and Nd containing NiMH accumulators.

The book at hand focuses on all common and emerging applications, the physical and chemical principles are also shown and discussed. The detailed knowledge of these principles is essential in order to create new approaches which allow for the substitution of REE and, where this is not possible, to establish concepts for economical consumption or recycling. With escalating scarcity of the REE this will be of increasing importance on the agenda of science and technology.

Thus, recycling methods and concepts are the second focus of this book. The central goal is the incorporation of all existing chemical procedures into the recycling of ‘end of life’ products. This involves methods from the primary production of the materials up to the conservation of residual materials at the point of manufacturing. Several case examples are described to emphasize that the feasibility of this idea requires organized collecting systems and disassembly of the scrap electronic devices. A comparison between traditional ore mining and urban mining is shown in the example of hot chlorination.

In addition to the physical and chemical properties of the different REE applications, the toxicological and ecotoxic particularities are discussed. Even though the REE have only a tiny toxicological potential, they are ecologically alarming in relation to ore washing and medical procedures (contrast agents).



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einführung</b>	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>Geschichte der Seltenen Erden</b>	<b>21</b>
<b>3.</b>	<b>Eigenschaften der Elemente</b>	<b>27</b>
3.1	Allgemeine physiko-chemische Eigenschaften	27
3.2	Chemische Eigenschaften	30
3.3	Magnetische und optische Eigenschaften	33
3.4	Toxizität der Seltenen Erden	37
<b>4.</b>	<b>Mineralien, Lagerstätten und Fördermengen</b>	<b>43</b>
4.1	Elementhäufigkeit der Seltenen Erden	43
4.2	Genese und Zusammensetzung der Mineralien	44
4.3	Lagerstätten, Reserven und Verfügbarkeit	47
<b>5.</b>	<b>Vom Mineral zum Metall</b>	<b>55</b>
5.1	Erzgewinnung und -aufbereitung	55
5.2	Aufschlussverfahren	57
5.3	Trennung der Seltenen Erden	62
5.4	Metallherstellung	67
5.5	Herstellung von Legierungen	70
5.6	Raffination der Metalle	70
5.7	Herstellung von Halogeniden der Seltenen Erden	71
<b>6.</b>	<b>Anwendungen für Seltene Erden</b>	<b>73</b>
6.1	Anwendungsprofile	73
6.2	Optische Applikationen	75
6.3	Seltene Erden als Legierungsbestandteile	94
6.4	Keramische Werkstoffe aus Seltenen Erden	103

6.5	Seltene Erden als Katalysatoren	111
6.6	Energiespeicher aus Seltenen Erden	113
6.7	Spezialchemikalien und Pharmaka aus Seltenen Erden	115
6.8	Applikationen von SE-Radionukliden	120
6.9	Sonstige Applikationen aus Seltenen Erden	123
6.10	Verbrauchsprognosen für Seltene Erden bei High-Tech-Produkten bis 2015	124
<b>7.</b>	<b>Recycling und Alternativen</b>	<b>129</b>
7.1	Charakterisierung der Ausgangssituation	129
7.2	Verdünnungsproblematik	131
7.3	Erfassungs- und Recyclingstrategien	133
7.4	Elektroschrott	136
7.5	Recyclingverfahren	138
7.6	Alternativen zum Verbrauch von Seltenen Erden	147
7.7	Vergleich von Bergbau und Urban-mining	151
7.8	Vorschlag für einen Standort zum SE-Recycling	155
<b>8.</b>	<b>Spektroskopische Messverfahren zur Analytik der Seltenen Erden</b>	<b>157</b>
8.1	Analytische Fragestellungen	157
8.2	Messanordnungen	158
8.3	Anregungsarten	162
8.4	Probenpräparationen	163
8.5	Identifizierung der Seltenen Erden	164
8.6	Konzentrationsanalytik	169
8.7	Messwert- und Probennahmestatistik	172

<b>Tabellenanhang</b>	<b>179</b>
<b>Forscherverzeichnis</b>	<b>193</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>197</b>
<b>Erläuterungen/Glossar</b>	<b>207</b>





# 1. Einführung

Das Wort „selten“ in Verbindung mit dem Wort Metall kann man in Pressemitteilungen seit einiger Zeit häufiger lesen. Dominant wird in jenen Veröffentlichungen von der Verknappung und damit Verteuerung bestimmter Metalle auf den internationalen Rohstoffmärkten verwiesen. Man beschreibt eine kritische Rohstofflage und sieht zukünftig schon den Technologiestandort Deutschland gefährdet.


Interessant an diesen Meldungen erscheint auch, dass ungeachtet der in der Chemie historisch gewachsenen Fachtermini Seltene Erden, Seltene Erdmetalle oder Metalle der Seltenen Erden der Begriff „selten“ mitunter völlig undifferenziert für alle wenig häufigen chemischen Elemente gebraucht wird. Das mag aus Sicht von Wirtschaftsfachleuten und Bankern vielleicht üblich erscheinen, da für diese Berufsgruppen alles, was selten ist, eben dann auch teuer gehandelt wird. In der Chemie definiert der Begriff „selten“ dagegen jene Elemente mit ganz bestimmten Eigenschaften, nämlich die der Seltenen Erden und ist ein seit etwa 200 Jahren feststehender Begriff. Dabei wurde das Adjektiv „selten“ keineswegs aus der Häufigkeit der Elemente abgeleitet. Denn dann müssten Metalle wie: Blei, Gold oder Platin auch dazu gehören. Der Begriff entstand vielmehr aus der Beobachtung, dass zur Zeit der Entdeckung jener SE-Elemente die Mineralien bzw. ihre Fundorte rar waren. Zu Beginn ihrer Entdeckung kannte man eigentlich nur eine Fundstätte in Schweden in der Nähe des Ortes Ytterby. Heute weiß man, dass SE-Metalle in der Erdkruste eigentlich gar nicht so selten vorkommen. Das bedeutet jedoch nicht, dass diese Elemente konzentriert in sonst üblichen Erzlagerstätten auftreten. Vielmehr sind sie auf viele verschiedene Mineralien verteilt, leider jedoch in relativ niedrigen Konzentrationen zu finden, sodass ihre Gewinnung eine recht aufwändige Aufarbeitung verlangt und mitunter mit erheblichen Umweltproblemen behaftet ist.

Welche chemischen Elemente gehören nun zur Gruppe der Seltenen Erden? Es sind ein Mal jene auf das Element Lanthan folgenden 14 sogenannten **Lanthanoide**, sowie drei, in ihren chemischen Eigenschaften recht ähnliche Elemente der dritten Nebengruppe. Diese insgesamt 17 chemischen Elemente kommen aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften in den Mineralien stets vergesellschaftet vor und sind auch zeitgleich entdeckt worden. In Abb. 1.1 sind diese nach steigender Ordnungszahl (OZ) geordnet aufgeführt. Eines von ihnen, das Promethium, ist radioaktiv und konnte erst bei der Aufarbeitung von Reaktormaterial gewonnen werden. Mitunter findet man eine Unterteilung dieser 17 Elemente in leichte und schwere Seltenen Erden oder in


Cerit- und Yttererden. Zu den leichten Erden werden die Elemente der Ordnungszahlen: 23 und 57 bis 63, zu den schweren Erden die Elemente der Ordnungszahlen 39 sowie Elemente der Ordnungszahlen 64 bis 71 gerechnet. Dabei ist die Zuordnung des Y zu den schweren Erden sowie des Sc bzw. La zu den leichten Erden keinesfalls willkürlich gewählt, sondern erfolgte durch die Ähnlichkeit der Eigenschaften.

### 3. Nebengruppe

21 <b>Sc</b> Scandium	39 <b>Y</b> Yttrium	57 <b>La</b> Lanthan	
-----------------------------	---------------------------	----------------------------	--

 radioaktiv

### Lanthanoide

58 <b>Ce</b> Cer	59 <b>Pr</b> Praseodym	60 <b>Nd</b> Neodym	61  <b>Pm</b> Promethium	62 <b>Sm</b> Samarium	63 <b>Eu</b> Europium	66 <b>Gd</b> Gadolinium
65 <b>Tb</b> Terbium	66 <b>Dy</b> Dysprosium	67 <b>Ho</b> Holmium	68 <b>Er</b> Erbium	69 <b>Tm</b> Thulium	70 <b>Yb</b> Ytterbium	71 <b>Lu</b> Lutetium

**Abbildung 1.1: Seltene Erden, 3 Elemente der 3. Nebengruppe und 14 Lanthanoide**  
(graue Einfärbung charakterisiert Radioaktivität)

Im Weiteren soll versucht werden, die aus dem Atomaufbau bedingten einzigartigen Elementeigenschaften darzustellen, ihre daraus resultierenden typischen Verwendungen zu beschreiben sowie Fragen einer nachhaltigen Wirtschaft zu diskutieren. Da die Gewinnung der SE-Metalle einerseits mit relativ hohem Aufwand verbunden ist, diese Metalle durch ihren Atomaufbau bedingt aber gewisse Alleinstellungsmerkmale aufweisen, scheint ihre schonende Verwendung zwingend geboten, ein Recycling unbedingt notwendig. Doch in welchen Gebrauchsgegenständen des Alltags kommen die Seltenen Erden in welchen Konzentrationen überhaupt vor? Welche Bedeutung besitzt die Produktion SE-haltiger Materialien, Geräte oder Halbzeuge auf den Erhalt und die Entwicklung eines zukünftigen High-Tech-Standortes? Wie kann man SE-Metalle nach dem Gebrauch alter Geräte organisiert sammeln und recyceln? Existieren Möglichkeiten, sie durch andere Werkstoffe eventuell zu ersetzen? Diese Fragen versucht das Buch im Weiteren zu beantworten.

Natürlich geht das vorliegende Buch auch auf die Geschichte der Entdeckung der Seltenen Erden sowie ihre Gewinnung im 20. Jahrhundert in der Mitteldeutschen

Industrieregion ein. Mit dem Zufallsfund eines Niob- und SE-haltigen Carbonatits in der Nähe der sächsischen Ortschaft Storkwitz in unmittelbarer Nähe zum Chlorstandort Bitterfeld stellen die Autoren die Frage nach einem Wiederbeginn einer SE-Produktion auch unter Verwendung von SE-Altmaterialien in dieser Region.



## 2. Geschichte der Seltenen Erden

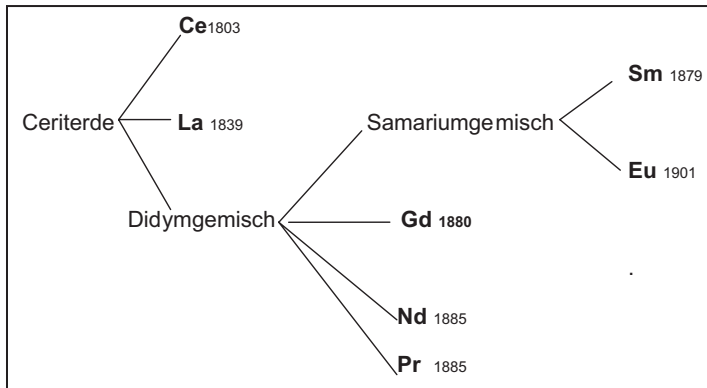
Die Entdeckung der Seltenen Erden war recht mühevoll und erstreckte sich von 1803 bis 1947 über einen relativ langen Zeitraum. Sie ist mit verschiedenen Irrungen verknüpft, die ihre Ursachen sowohl in den damaligen Arbeitsmethoden als auch im Aufbau dieser Elemente selbst haben. So befindet sich in den Anfangsjahren ihrer Entdeckung das methodische Herangehen zur Analyse unbekannter Stoffe, also die Analytischen Chemie, gerade erst in der Entwicklung. Die heute üblichen spektroskopischen Verfahren zur Identifizierung von Elementen, wie z. B. die **AES** oder die **Massenspektroskopie** sind zu jener Zeit noch nicht erfunden. Aber auch spezifische chemische Reaktionen, wie sie für andere Elemente geradezu typisch sind, existieren damals wie heute bedingt durch den Atomaufbau der SE-Metalle nicht. Das heute bekannte Atommodell wird erst reichlich 100 Jahre später in seinen Grundzügen den Chemikern bekannt werden. Also bleibt zur Entdeckung der Seltenen Erden in den Anfangsjahren nur das probate mittelalterlich-althimistische Mittel der **Probierkunde**. Man lässt auf eine Gesteinsprobe Chemikalien einwirken, trennt bekannte Elemente durch bekannte Reaktionen aus der Probe ab und beschreibt schließlich die Eigenschaften eines unbekannten Restes. Diese Reste besitzen in den **SE**-haltigen Gesteinen alkalische Eigenschaften. Solche Stoffe nennt man zur damaligen Zeit „Erden“. Dieser Begriff wird der Elementklasse späteren ihren Namen geben.

In jenen Jahren sind nur drei Mineralien (Tab.12.8) von drei Fundorten bekannt. Es sind die SE-Mineralien Cerit aus der Erzgrube von Hissinger bei Bastnäs in Schweden mit der chemischen Zusammensetzung:  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 (\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_8 (\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , der Gadolinit aus einer Feldspatgrube bei Ytterby, ein schwarzer Stein, anfangs Ytterbit genannt, mit der chemischen Zusammensetzung:  $(\text{SE}_2, \text{Fe}, \text{Be}) [\text{O}/\text{SiO}_4]_2$ , mit: SE = Y, Tb, Er, Yb sowie der Samarskit, ein radioaktives Tantal/Niob-Oxid der chemischen Zusammensetzung:  $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe})_3 (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5 \text{O}_{16}$  in der Nähe von Miass im südlichen Ural bei Tscheljabinsk. Auf Grund dieser für andere Elemente völlig untypischen Mineralienverteilung kommt der zweite Teil des Namens „Selten“ auf. Seltene Erden nennt man in jener Zeit alkalisch wirkende Oxyde aus seltenen Fundorten. Nach heutigen geologischen Erkenntnissen sind diese Elemente in der Erdkruste jedoch keineswegs selten vertreten, kommen sogar häufiger als die vielfach verwendeten Elemente wie Blei, Arsen oder Iod vor. Sie sind jedoch ungleich schwieriger und aufwendiger zu gewinnen und treten stets mit den Nebengruppenelementen Lanthan, Yttrium und Scandium vergesellschaftet auf. Das historische Verdienst von GADOLIN

besteht nun darin, dass er in dem „schweren, schwarzen Stein“ von Ytterby, einem Ort auf der Schäreninsel Resarö, nördlich von Stockholm gelegen, als erster Chemiker eine bis dahin unbekannte „Erde“ findet. Sie ist in diesem Gestein zu 38% enthalten. Später wird man das zunächst Ytterbit genannte Mineral zu Ehren GADOLINS in Gadolinit umbenennen.

Das erste SE-Element entdecken BERZELIUS, HISSINGER und KLAPROTH unabhängig voneinander durch Analysieren des Minerals Cerit aus der Erzgrube von Bastnäs in Schweden. Es wird Cer, heute nach IUPAC-Konvention Cerium genannt (Tab. 9.1 Zeile 4). Dieser Name bezieht sich auf den wenige Jahre zuvor (1801) entdeckten Planetoiden Ceres. 1839 gelingt es dann dem schwedischen Chemiker Mosander die Ceriterde in weitere Bestandteile zu zerlegen. Es sind das Cerium sowie das Nebengruppenelement Lanthan und ein weiteres Erdengemisch, **Didym** genannt. Nach etwa 40 Jahren wird man schließlich erkennen, dass die von Mosander isolierte Didymerde keine neue Erde, wie er annahm, darstellt, sondern aus einem Gemisch von fünf weiteren Elementen besteht. Zu dieser Erkenntnis gelangen vor allem französische Chemiker sowie der schweizer Chemiker DE MARINAC. Zunächst trennt LEQOC DE BOISBAUDRAN aus dem Didymgemisch das Samarium ab (1879). Ein Jahr später isoliert DE MARIIGNAC das Gadolinium. Der Rest, immer noch Didym genannt, besteht aber noch aus einem Gemisch von verschiedenen Elementen. Aus diesem Gemisch isoliert der österreichische Forscher und Industrielle AUER v. WELSBACH 1885 die Elemente Neodym und Praseodym. Im vermeintlichen Samarium findet schließlich DEMARCAY im Jahre 1901 dann noch eine weitere Seltene Erde, das Europium (Tabelle 9.1 Zeilen 5-10). Damit umfassen die leichten Ceriterden sechs Seltene Erden und ein Nebengruppenelement, das Lanthan (Abb.2.1).

Mit den schweren Yttererden verhält es sich ähnlich. Zunächst ist es wieder der schwedische Chemiker Mosander, der im Jahre 1843 im Mineral Gadolinit drei Erdfraktionen, die Terbin- und die Erbinerde sowie das Nebengruppenelement Yttrium findet. Aber erst Jahrzehnte später erkennt man, dass beide neuentdeckten Erden in Wirklichkeit Gemische mehrerer bisher unbekannter Seltener Erden sind. Die Namensgebung der neuen Elemente: Erbium, Terbium und Yttrium und später noch das Ytterbium gehen natürlich auf den Fundort des Minerals bei Ytterby in Schweden zurück.

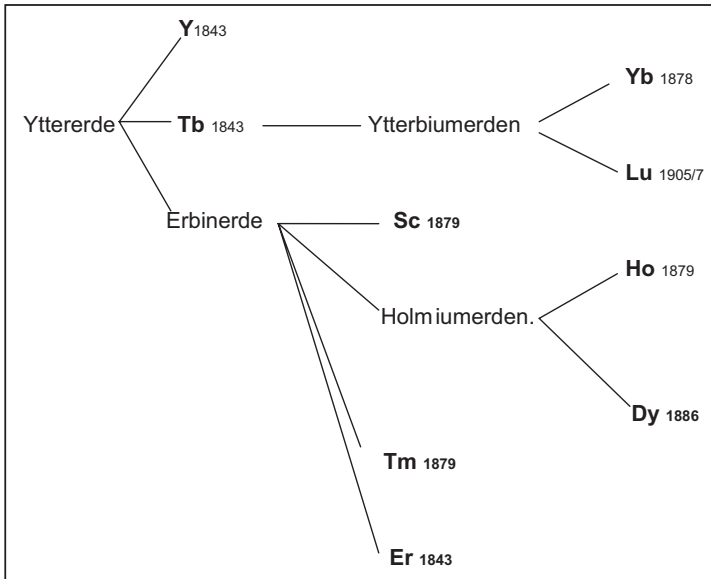


**Abbildung 2.1: Entdeckung der leichten Seltenen Erden (Ceriterden)**

Diese Erfolge bei der Bearbeitung der Seltenen Erdminerale zu Beginn des 19. Jahrhunderts haben ihre Ursache in der methodischen Weiterentwicklung der Probierkunst bis hin zur Analytischen Chemie. Dank der Arbeiten des Chemikers und Pharmazeuten Rose etabliert sich die Analytische Chemie zu einer eigenständigen Disziplin innerhalb der Chemie. Rose ist es, der durch sein präzises Analysieren sowie durch die Herausgabe der Handbücher zur Analytischen Chemie weltweite Beachtung erfährt. Der russische Bergbauingenieur Samarskij schickt ihm das aus dem Ilmengebirge des Südurals stammende Tantal-Mineral zu. Darin entdeckt er nicht nur ein neues Element, das Niobium, sondern findet auch, dass dieses Mineral Cerium enthält. Rose benennt zu Ehren des russischen Bergbauingenieurs Samarskij das Mineral Samarskit.

Die Analyse der Yttererden auf der Suche nach neuen SE-Elementen geht weiter. Zunächst isoliert im Jahre 1879 DE MARIIGNAC das Ytterbium und im gleichen Jahr Nilsson das Scandium, wiederum ein neues Element der dritten Nebengruppe (Tabelle 9.1 Zeile 1 und 16). Aber die Erbinerde besteht noch aus weiteren Elementen: dem Holmium und dem Thulium, die 1879 von CLEVE entdeckt werden sowie dem Dysprosium, das 1886 von Lecoq de Boisbaudran identifiziert werden kann (Tabelle 9.1. Zeilen 13 und 15 sowie 12) und dem von MOSANDER 1843 beschriebenen Erbium selbst (Abb. 2.2). Das Element Lutetium wird sogar zwei Mal entdeckt. Im Jahre 1905 beschreibt AUER v. WELSBACH eine neue Seltene Erde und nennt sie Cassiopeium, zwei Jahre später findet der französische Chemiker Urbain die gleiche Erde. Sie wird später mit dem latinisierten Wort für Paris Lutetium benannt. Beide Namen werden

etwa 50 Jahre nebeneinander verwendet, im deutschsprachigen Raum natürlich **Cassiopeium**, bis sich schließlich der Name Lutetium durchsetzt.



**Abbildung 2.2: Entdeckung der schweren Seltenen Erden (Yttererden)**

Die erfolgreiche Entdeckung neuer SE-Elemente am Ende des 19. Jahrhunderts, sowohl der Cerit- als auch Yttererden erfolgt unter Einführung einer neuen Arbeitstechnik in die Analytische Chemie. Es ist die **Atomemissionspektalanalyse**. Sie wird von BUNSEN und KIRCHHOFF im Jahre 1859 bzw. 1860 in Heidelberg gemeinsam entwickelt. Die Erfolge des französischen Chemikers LECOQ DE BOISBAUDRAN sowohl bei der Entdeckung der Seltenen Erden als auch des Elementes Gallium basieren letztlich auf seinen erfolgreichen Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Spektralanalyse.

Im historischen Abriss erscheint das Entdecken und Identifizieren der Seltenen Erden Folge einer konsequenten Entwicklung und Anwendung analytischer Arbeitstechniken zu sein. Doch bei aller Mühe und Präzisionsarbeit der handelnden Akteure täuscht dieser Eindruck. Mitunter brauchte es Jahrzehnte, um Ungereimtheiten z. B. bei der Entdeckung von Terbium und Erbium, zu beseitigen. Dabei streitet man sich heftig um ein neues Element und natürlich auch um die Namensgebung. So waren nicht weniger als 10 Forscher aus verschiedenen europäischen Ländern mit der



Trennung der (T)erbinerde über mehr als 60 Jahre beschäftigt. Selbst eine Seltene Erde, „Didym“ genannt, ein Gemisch verschiedener Erden, findet zwischenzeitlich sogar mit dem Symbol „Di“ 1869 Eingang in das **Perioden System der Elemente** des genialen russischen Chemikers Mendelejew. Letztlich erschwerten das sehr ähnliche chemische Verhalten sowohl ihren analytischen Nachweis als auch die Darstellung. Doch die Ursache hierfür ist allen Akteuren im 19. Jahrhundert weitgehend unbekannt und sollte erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit dem Atommodell von BOHR sowie des MOSELEY-schen Gesetzes seine Erklärung finden. Und als man den Atomaufbau schließlich kennt, fehlt immer noch ein Element der Seltenen Erden. Es kann aufgrund seiner äußerst geringen Konzentration in natürlichen Mineralien nicht nachgewiesen werden, obwohl man vom Aufbau des Perioden Systems der Elemente nun sicher weiß, dass noch eine Seltene Erde existieren muss. Man entdeckt das Element schließlich 1945/47 im künstlich angereicherten Spaltmaterial des Urans. Es ist das Promethium. Der Name wird von ihren amerikanischen Entdeckern MARINSKY, GLENDENIN, CORYELL nach dem antiken Gott Prometheus, der nach der griechischen Mythologie den Menschen das Feuer brachte und sich dadurch den Zorn der Götter einhandelte, gewählt. Diese Namensgebung war als Warnung vor dem damals beginnenden atomaren Wettrüsten gedacht.

Die Isolierung der Seltenen Erden und ihre sichere Charakterisierung mittels Atomemissionsspektralanalyse am Ende des 19. Jahrhunderts bedeutet jedoch noch nicht ihre Darstellung als metallische Werkstoffe. Das gelang erst am Anfang des 20. Jahrhunderts durch die Schmelzflusselektrolyse ihrer Chloride oder durch stark reduzierend wirkende Metalle wie z. B. Calcium oder Lanthan, die jedoch auch erst als Metalle elektrochemisch hergestellt werden mussten.



### 3. Eigenschaften der Elemente

#### 3.1 Allgemeine physiko-chemische Eigenschaften

Eine Eigenschaft der SE ragt in Bezug zu allen anderen chemischen Elementen des PSE rein phänomenologisch heraus. Die Elemente der Seltenen Erden zeigen als 3-wertige Ionen ein fast identisches Reaktionsverhalten und sind deshalb auf chemischem Wege nur sehr schwer voneinander zu trennen. Dieses Reaktionsverhalten bildet auch die Ursache dafür, dass die 14 Lanthanoide und die drei Nebengruppenelemente in den Mineralien stets vergesellschaftet vorkommen und erklärt letztlich auch die enormen Schwierigkeiten bei ihrer Entdeckung. Für dieses eigentlich atypische Verhalten versucht das Atommodell von Bohr eine Antwort zu finden. Bei diesem sogenannten **Schalenmodell** befinden sich die Elektronen auf Bahnen (Orbitalen) um den Atomkern (Abb. 3.1). Sie können ihren Aufenthaltsort nur bei diskreter Energieaufnahme oder -abgabe verlassen. Doch dieses Verhalten ist nur für die Strahlungswechselwirkung der Atome, also das Verhalten der Elemente in **elektromagnetischen** Feldern prägend, nicht dagegen für ihr chemisches Reaktionsvermögen von Relevanz.

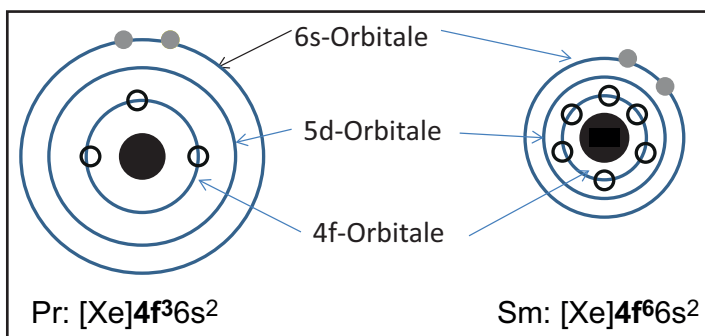
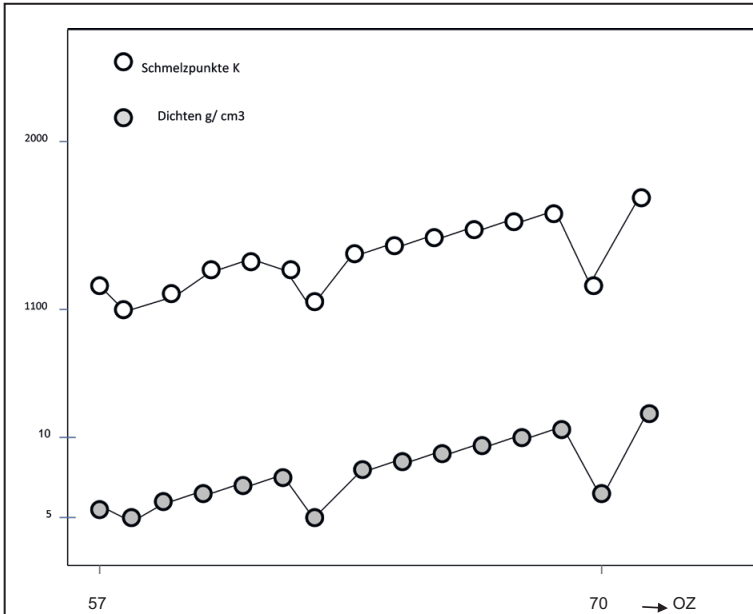


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Schalenaufbaus beim Pr und Sm

Für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Elemente ist dagegen die Besetzung der Außenorbitale entscheidend, d. h. die Zahl der sogenannten Valenzelektronen. Wie aus Tabelle 9.2 ersichtlich, besitzen die 17 SE-Elemente in ihren 3-wertig positiven Ionen jeweils Edelgaskonfigurationen, die sich nur durch die Anzahl der

Elektronen in den tiefer liegenden f-Orbitalen unterscheiden. Diese inneren Schalen werden durch 5s und 5p Elektronen der darüber liegenden Schalen abgeschirmt, so dass die Auffüllung der f-Schale mit steigender Ordnungszahl vom Lanthan zum Lute- tium die chemischen Eigenschaften der Lanthanoide wenig beeinflusst.



**Abbildung 3.2: Verlauf der Schmelzpunkte und Dichten in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Elemente La bis Lu**

Mit steigender Anzahl der Elektronen in der drittäußeren Schale ändern sich allerdings die Schmelzpunkte und Dichten der SE-Elemente kontinuierlich (Abb. 3.2 und Tab. 9.3, Spalten 4 und 5). Dabei treten aber sowohl beim Europium als auch beim Ytterbium jeweils bei beiden Eigenschaftstrends markante Anomalien auf (Tab. 9.3, Zeile 6 bzw.13).

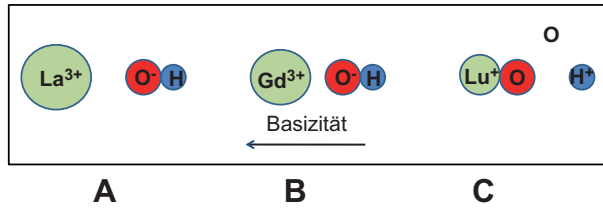


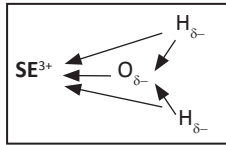
Abbildung 3.3: Basizität in Abhängigkeit von Ionenradius und Ladung.

Kontinuierlich nimmt umgekehrt der Ionenradius vom Lanthan zum Lutetium ab, eine Eigenschaft, die erstmals von GOLDSCHMIDT [79] beschrieben und als **Lanthanoidenkontraktion** bezeichnet wurde. Sie ist sowohl für die Basizität, die kontinuierlich vom La zum Lu abnimmt, als auch für die Trennung der Seltenen Erden mit Ionenaustauschern von entscheidender Bedeutung (Kap. 5.3). Für die Ionenradien gilt:

$$1,06 \cdot 10^{-1} > r(\text{SE}^{3+}) > 0,83 \cdot 10^{-1} \text{ [nm]}$$

$$\text{für: } \text{OZ} = (21, 39) \text{ und } 57 \leq \text{OZ} \leq 71.$$

Die kontinuierliche Abnahme der Ionenradien wird durch das Ansteigen der Kernladung und einer dadurch bedingten stärkeren elektrostatischen Anziehung zwischen dem jeweiligen SE-Ion und dem Sauerstoffatom verursacht. (Abb. 3.3, Figur A und B). Für die Problemstellung der Abtrennung der SE-Elemente von den mit ihnen in den Mineralien stets vergesellschaftet vorkommenden Elementen der 4. und 5. Nebengruppe nutzt man die geringere Basizität bzw. geringere Wasserlöslichkeit dieser Nebengruppenelemente. So ist beim Ionenmodell A die Bindung X-O infolge des großen Ionenradius schwächer als beim Modell B mit dem kleineren Ionenradius. Entsprechend ist die Basizität bei A höher als bei B. Ion B neigt bereits zur Bildung einer schwachen Säure. Im vierfach positiv geladenen Ion C (z. B. Ti, Zr oder Th) ist bei pH-Werten  $3 > \text{pH} > 4$  der Sauerstoff fest an das Kation gebunden. Diese Ionen bilden bereits im schwach sauren Milieu wasserunlösliche Oxide, die ausfallen und von den in Lösung bleibenden SE abgetrennt werden können. Je kleiner der Ionenradius eines SE-Elementes ist, umso stärker ist auch seine Neigung in wässriger Lösung sich mit Wassermolekülen zu assoziieren, d. h. je größer die Ordnungszahl des SE-Elementes, umso fester sind die Wassermoleküle in dem entsprechenden Aquokomplex am Ion gebunden. Die Bindungen erfolgen durch Ionen-Dipol- bzw. Ionen-(induzierte) Dipol-Bindungen gemäß Abb. 3.3. Die Bindungsstärke dieser Aquokomplexe nimmt proportional mit  $1/r^3$ , bei induzierten Dipol-Ionen-Wechselwirkungen sogar exponentiell noch stärker mit dem Abstand zwischen dem O-Atomen und den SE-Ionen ab.



**Abbildung 3.4 : Ionen-Dipol-Bindung bei hydratisiertem  $\text{SE}^{3+}$ -Ion**

Erwähnenswert sei der Vergleich der Ionenradien dreiwertiger Seltenen Erden mit einigen anderen Elementen des Periodensystems. Die Vergesellschaftung der SE mit den Elementen Calcium, Thorium und Uran in Mineralien (Kap. 4.2) basiert auf der Ähnlichkeit der jeweiligen Ionenradien (Tab. 3.1).

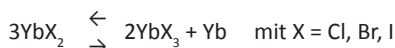
**Tabelle 3.1: Auswahl von Ionenradien bei 6-facher Koordinierung [18]**

Ion	Radius in [nm]	Ion	Radius in [nm]
$\text{La}^{3+}$	0,103	$\text{Y}^{3+}$	0,09
$\text{Ce}^{3+}$	0,101	$\text{Ca}^{2+}$	0,1
$\text{Dy}^{3+}$	0,091	$\text{U}^{4+}$	0,089
$\text{Ho}^{3+}$	0,090	$\text{Th}^{4+}$	0,094

## 3.2 Chemische Eigenschaften

Die Seltenen Erdmetalle sind sehr reaktiv, bilden mit Luftsauerstoff basisch wirkende Oxide und reagieren mit verdünnten Säuren bzw. mit Wasser unter Freisetzung von Wasserstoff. Sie bilden dabei dominant 3-wertige Ionen und erreichen in diesem Zustand energetisch stabile, den Edelgaskonfigurationen vom [Ar], [Kr] bzw. [Xe] entsprechende Zustände, die bei den drei Elementen der 3. Nebengruppe frei von f-Elektronen sind, bei den Lanthanoiden mit steigender Ordnungszahl aber bis maximal 14 f-Elektronen enthalten können. Bei einigen Lanthanoiden treten darüber hinaus noch etwas weniger beständige 2- bzw. 4-wertige Ionen auf (Tab. 9.2, Spalten 5 und 7). Auch diese Oxydationsstufen können mit der Elektronenkonfiguration erklärt werden, bilden doch leere, halbaufgefüllte oder aufgefüllte f-Schalen, also die  $f0$ -,  $f7$ -,  $f14$ -Konfigurationen besondere Stabilitätsinseln. So liegen beim Ce und Tb

in der Oxydationsstufe „+4“ relativ stabile f0- bzw. f7-Konfigurationen vor; die zweiwertigen Ionen vom Europium und Ytterbium bilden die relativ stabilen Konfigurationen f7 bzw. f14 (Tab. 9.2, Zeilen 4, 9, 11 und 16). Die sogenannte positive wie auch negative Europiumanomalie, eine An- bzw. Abreicherung des Elementes Europium in bestimmten Mineralien (Kap.4.2), kann auf die Bildung unterschiedlicher 2- bzw. 3-wertiger Europiumionen bei der Gesteinsbildung zurückgeführt werden. Auch die Disproportionierung 2-wertiger Ytterbiumhalogenide in 3-wertige bzw. elementares Ytterbium gemäß:



basiert auf dem Redoxgleichgewicht zwischen 2- und 3-wertigen Yb-Ionen. Dennoch existieren auch einige weniger stabile Oxydationsstufen vom Nd, Pr oder Sm, die allein aus der Elektronenkonfiguration des SE-Elementes nicht erklärt werden können, sondern jeweils auf die spezifische Wirkung der Liganden zurückzuführen sind.

Seltene Erdmetalle verhalten sich im Luftsauerstoff pyrophor. Feinverteilte Metallspäne oder Stäube entzünden sich spontan und verbrennen unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Diese Eigenschaft basiert sowohl auf relativ geringen Entzündungstemperaturen zwischen 65°C und 450°C, als auch auf den vergleichsweise sehr hohen Verbrennungswärmen der Seltenen Erdmetalle. Einige Verbrennungswärmen liegen noch über der vom Aluminium, eines Elementes, das bekanntlich für aluminothermische Reaktionen technisch genutzt wird (Tab. 3.2). Die außergewöhnlich hohe Bildungswärme vom Lanthanoxid nutzt man u. a. zur Darstellung der Selten Erdmetalle aus ihren Oxiden durch Reduktion durch metallisches Lanthan (Kap. 5.4).

**Tabelle 3.2: Bildungswärmen ausgesuchter SE-Oxide [3]**

Oxid	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ zum Vergleich
Bildungswärme in [kcal/Mol]) <sup>1</sup>	539	233	439	435	430	402,9

Umrechnung in Joule mit 1cal = 4,1868J

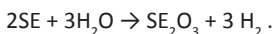
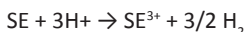
Nicht immer bilden sich bei der Oxidation der SE nur Sesquioxide. Die thermische Zersetzung von SE-Oxalaten oder die pyrohydrolytische Zersetzung der SE-Halogenide führt beim Ce, Pr und Tb zu Oxidgemischen aus 3- und 4-wertigen Oxiden der Form:  $\text{CeO}_2\text{-x}$ , mit  $0 < x < 0,5$ , beim Pr zu verschiedenen Oxidgemischen  $\text{PrO}_2\text{n-2}$

mit  $n = 7, 9, 10, 11, 12$  oder beim Tb zum  $Tb_4O_7$ . Handelsprodukte sind das  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  und das  $Tb_4O_7$ .

SE-Metalle stellen starke Reduktionsmittel dar. Ihr elektrochemisches Potenzial  $E$  als Maß für ihre reduzierende Wirkung liegt ziemlich konstant um  $-2,3$  [V]. und entspricht damit etwa dem des Magnesiums. Lediglich das Europium besitzt mit  $1,99$  [V] ein etwas geringeres Potenzial Für die Reaktion zur Auflösung der Metalle unter Bildung 3-wertiger Ionen gemäß:



betragen die elektrochemischen Potenziale  $-2,38 \leq \Delta E \leq -1,99$  [V] für die Elemente:  $OZ = (21, 39)$  und  $57 \leq OZ \leq 71$ . Das heißt die SE-Elemente lösen sich, wie bereits erwähnt, schon in schwachen Säuren und Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, sind also sehr unedel:



Die Löslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit der SE-Ionen in wässrigen Lösungen ist für ihre Abtrennung aus der Matrix anderer chemischer Elemente von Interesse. Gut wasserlöslich sind die SE-Chloride, -Sulfate und -Nitrate, in Wasser schwerlöslich dagegen ihre Hydroxide, Fluoride, Carbonate und Alkalidoppelsulfate (Tab. 3.3). So sind z. B. die SE-Hydroxyde im Überschuss von  $OH^-$ -Ionen schwerlöslich und können so von Aluminium- oder Beryllium-Ionen abgetrennt werden, da deren Hydroxyde im Fällungsmittelüberschuss sich wieder auflösen. Auch die schwerlöslichen Fluoride bleiben im Überschuss von Fluorwasserstoffsäure unlöslich. Die Fluoride von Al-, Be-, Zr- und Ti-Ionen würden sich dagegen im Fällungsmittelüberschuss lösen und ermöglichen damit ebenfalls eine Abtrennung dieser Störionen von den SE-Ionen. Die Entfernung der Thoriumionen aus SE-Gemischen gelingt durch die Fällung mit Kaliumiodat, ein Verfahren, das allerdings nur für analytische Arbeiten von Interesse ist. Die gebildeten SE-Iodate sind in konzentrierten Mineralsäuren löslich, das Thoriumiodat dagegen nicht. Im technischen Prozess der SE-Gewinnung erfolgt, wie bereits erwähnt, die Th-Abtrennung und auch die von Ti und Zr dagegen durch pH-Wert-Änderung der Aufschlusslösungen. (Kap.5.2)



**Tabelle 3.3: Schwerlösliche Niederschläge von SE-Elementen**

Reagenz	Niederschlag	Auflösung	Abtrennung von
Hydroxyde	schleimig (im Überschuss schwerlöslich)		Al, Be
Oxalate	gut kristallin (im Überschuss schwerlöslich)	Mineralsäuren, z.B. HCL	Zr (im Überschuss löslich)
Flusssäure	gelatinös (im Überschuss schwerlöslich)		Al, Be, Zr, Ti
Alkalisulfate	gut kristallisierende Doppelsulfate		
Carbonate	schleimig (im Überschuss schwerlöslich, mit Alkalicarbonaten, Doppelcarbonate)	Mineralsäuren	
Kaliumiodat	weiß, voluminös	Mineralsäuren	Th

Mit Alkalisulfaten bilden die SE-Metallionen gut kristallisierbare Doppelsulfate. Auch diese Reaktion wird zur Darstellung bzw. Reinigung der SE-Elemente eingesetzt. In schwachsaurer Lösung bilden alle SE-Elemente mit Oxalsäure gut kristalline Niederschläge, die sich in konzentrierter Salzsäure wieder lösen lassen. Beide Reaktionen benutzt man bei der Trennung der SE-Ionen im technischen Produktionsprozess (Kap. 5.3).

### 3.3 Magnetische und optische Eigenschaften

Das Anderssein der SE-Metalle gegenüber anderen Haupt- und Nebengruppenelementen manifestiert sich vor allem in ihren physikalischen Eigenschaften und besitzt seine Ursache natürlich in der Einzigartigkeit der 4f-Orbitale. Insofern ist der Wunsch nach Ersatzstoffen für die nur unter hohem Aufwand zu gewinnenden SE-Metalle (Kap.5) immer dann illusorisch, wenn die gewünschte Materialeigenschaft ausschließlich in der Elektronenkonfiguration des jeweiligen SE-Metalls ihre Ursache hat.

Der Magnetismus der SE-Metalle wird im Wesentlichen durch atomare magnetischen Momente der Elektronen der 4f-Orbitale verursacht. Diese Momente ergeben sich aus dem Spin (S) bzw. Bahndrehimpuls (L) der Elektronen. Die Größe des

ebenfalls noch vorhandenen Kernspins ist wegen der gegenüber den Elektronen bedeutend größeren Masse der Kernbauteile zwar relativ gering und wird deshalb in den folgenden Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt, ist aber durchaus messbar und für die **MRT** von Interesse. Im Weiteren wird jedoch nur auf den durch die Elektronen verursachten Magnetismus näher eingegangen.

Bekannt ist, dass das Element Eisen magnetisch wirkt, besser gesagt, der Erscheinung magnetisch zu wirken seinen Namen gab, eben ferromagnetisch zu sein. Die atomaren Momente der Elektronen betragen für das Element Eisen mehr als 5 B. M.-Bohrsche Magneton (Tab. 3.4, Vergleichswert, Zeile 4).

**Tabelle 3.4: Magnetismus und Elektronenkonfiguration ausgesuchter Ionen**

Ion	Elektronenkonfiguration	$m_l$ <sup>1</sup>	S	L	J	$\mu_{B,M}$ <sup>4</sup>		Bemerkung
		3 2 1 0 -1 -2 -3	$j^{2a}$	$j^{2b}$	$j^{2c}$	ber.	exp.	
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup> (l = 3)	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2	7,98 [9]	8,0 [56]	ferromagnetisch) <sup>3</sup>
		$m_l$ 3 2 1 0 -1						
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	↑↓ ↑↓ ↑↑ ↑↑ ↑↑	5/2	5	15/2	10,83 [9]	10,6 [56]	ferromagnetisch) <sup>3</sup>
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0	0	0	amagnetisch
zum Vergleich								
		m 2 1 0 -1						
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup> (l = 2)	↑↓ ↑↑ ↑↑ ↑↑	2	2	4	5,1 [3]	5,5 [56]	ferromagnetisch

<sup>1</sup> Magnetquantenzahl, <sup>2</sup> a-c) S Spin-, L Bahndrehimpuls- und J Gesamtdrehimpulsquantenzahl, <sup>3</sup> im Kristall,

<sup>4</sup> Bohrsches Magneton

Im Gadoliniumion mit 7 ungepaarten Elektronen mittelt sich wegen der Halbbesetzung der f-Schale und der damit verbundenen kugelsymmetrischen Ladungsverteilung das **Bahndrehimpulsmoment** zu Null, d. h. die vektorielle Addition aller  $m_l$ -Werte ergibt Null. Dennoch besitzt das Gadoliniumion ein hohes magnetisches Moment, verursacht durch die ausschließliche Parallelausrichtung aller 7 Elektronen und der

damit verbunden Größe des **Spinmomentes** (spin only value) (Tab. 3.4, Zeile 1). Allerdings bildet das Gd mit seiner Ladungsverteilung unter den SE-Elementen eher eine Ausnahme. Typischer für die Seltenen Erden sind relativ starke Beiträge der Bahndrehimpuls Momente, die zu anisotropen Magnetisierungen führen. So hat z. B. das Dysprosiumion 9 f-Elektronen, 5 davon sind ungepaart. Das  $Dy^{3+}$ -Ion besitzt somit das Spinmoment  $S = 5/2$ . Die Summe der magnetischen Bahndrehimpuls Momente (ml-Werte in Tab. 3.4, Spalte 5) beträgt 5, die vektorielle Addition von S und L zum Gesamtimpulsmoment mit  $J = 15/2$  fällt deshalb sehr hoch aus. Entsprechend groß ist das gemessene magnetische Moment mit mehr als 10 B. M. Umgekehrt liegt beim Luthetiumion  $Lu^{3+}$  mit 14 gepaarten Elektronen eine vollbesetzte f-Schale vor. Die Momente L, S und damit auch das Gesamtmoment J besitzen jeweils den Wert Null. Das Lutetium ist sehr schwach paramagnetisch, eigentlich amagnetisch (vgl. auch Tab 9.4). Andere Seltene Erden zeigen bei Halb- bzw. Vollbesetzung der f-Schale ebenfalls nur einen äußerst geringen Paramagnetismus. Er kann entweder auf einen schwachen Paulimagnetismus der freibeweglichen Elektronen im Leitungsband oder auf einen sehr geringen Energieniveau-Unterschied zwischen Grundniveau und einem angeregten Niveau zurückgeführt werden. Im letztgenannten Falle befinden sich bereits einige Elektronen bei Zimmertemperaturen im angeregten Zustand.

Neben der absoluten Größe der magnetischen Momente, hier aus den atomistischen Momenten der Grundniveaus abgeleitet, muss man für das magnetische Verhalten der SE-Metalle noch den Einfluss der Abschirmung der f-Elektronen durch  $5s^2$ - und  $5p^6$ -Elektronen, also den Elektronen in der höher liegenden 5. Schale betrachten. Diese Elektronen schützen weitgehend die f-Elektronen vor äußeren Störfeldern. So lassen sich z. B. ferromagnetische Sm/Co-Legierungen auch durch Einwirkung sehr starker Gegenfelder nicht entmagnetisieren. Die Nichtvollbesetzung der f-Schalen einerseits und ihre Abschirmung andererseits machen deshalb die SE-Elemente zu wichtigen Komponenten für ferromagnetische Legierungen.

Aber auch die optischen Eigenschaften der SE-Elemente werden durch die 4f-Orbitale geprägt. Die Isoliertheit der f-Elektronen führt bei Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbarem Licht bzw. **UV-Bereich** zu einem ungewöhnlichen Verhalten.

Bei den optischen Übergängen entstehen zum Teil extrem scharfe Absorptionsbanden. Gewöhnlich besitzen die Elektronenanregungsspektren infolge der Mitanregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen in den Molekülen eine ausgeprägte Bandenstruktur der Signale. Doch bleiben z. B. in den SE-Halogeniden die nicht bindenden f-Elektronen bei ihrer Anregung von Molekülbewegungen während der Elektronenanregung im Wesentlichen unbeeinflusst. Deshalb entstehen linienähnliche

Absorptionssignale (Abb. 3.5, Teilfigur A), jedoch mit relativ niedriger Intensität, da die  $f$ - $f^*$ -Übergänge eigentlich durch das **Laporte-Verbot** paritätsverboten sind.

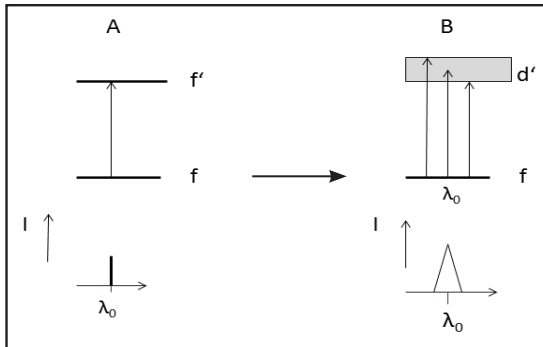


Abbildung 3.5: Spektrale Übergänge aus  $f$ -Niveaus und ihre Signalbreiten

So führt z. B. die Elektronenanregung von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen mit einem verbotenen  $f$ - $f^*$ -Übergang zu einem äußerst schwachen, jedoch scharfen Absorptionssignal. Die Anregung von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen mit dem Übergang von  $f$ - zu  $d'$ -Orbitalen liefert dagegen eine extinktionsstarke, aber breite Bande (Abb. 3.5, Teilfigur B), weil dieser Elektronenübergang erlaubt ist. Die für SE-Elemente typischen  $f$ - $f^*$ -Übergänge lassen sich technisch in mehrfacher Weise nutzen. Hauptanwendungsgebiet sind die Dotierungsmaterialien für **YAG**-Festkörper-Laser, Leuchtstoffen oder **LED**-Bauelemente (Kap.6.2).

Der Übergang von einem  $f$ -Grundterm zum ersten angeregten Zustand  $f^*$  beträgt meist mehr als  $200 \text{ cm}^{-1}$ , wenn man von den Ausnahmen  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  [1] absieht. D. h. angeregte  $f^*$ -Niveaus sind bei normaler Temperatur nicht besetzt, nur der Grundzustand wird durch die Elektronen „bevölkert“ (siehe auch Kap. 8.1). Das bedeutet, alle Ionen können sich am Absorptionsvorgang beteiligen. Die beobachteten niedrigen Absorptionsintensitäten resultieren aus den sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeiten für  $f$ - $f^*$  Übergänge.

## 3.4 Toxizität der Seltenen Erden

Über die Toxikologie der SE liegen nur wenige Angaben vor, verständlich, denn ihre intensive technische Nutzung hat, sieht man vom La und Ce ab, ja erst vor 15 Jahren richtig begonnen. Mithin kann es noch kaum Langzeitstudien zu ihrer Toxizität, Ökotoxizität oder Karzinogenität geben.

### 3.4.1 Toxizität für Menschen

SE-Hydroxide wirken als starke Basen ätzend, sind also hautreizend. Dass SE-Elemente besonders toxisch wirken, ist jedoch nicht bekannt. So liegen die  $LD_{50}$ -Werte bei Mäusen aller SE-Citrate zwischen  $86 \leq LD_{50} \leq 186$  [mg/kg] (Tab. 3.5, Spalte 3). Die ermittelten Dosen liegen gegenüber typisch chemischen Giften um etwa das 100-fache höher, d. h. die SE muss man als wenig toxisch wirkend einstufen. Da  $SE^{3+}$ -Ionen den gleichen Ionenradius wie  $Ca^{2+}$ -Ionen besitzen (Tab. 3.1), werden sie wie Ca-Ionen in Leber oder Knochen eingebaut und verbleiben dort längere Zeit. Sie wirken nach Merian [153] aber auch als biologischer Antagonist zu  $Ca^{2+}$  und verändern die Aktivität von Eiweißen. Auf der Verdrängung der  $Ca^{2+}$ -Ionen sowie der hohen Affinität zu Phosphationen basiert die relativ geringe Toxizität der SE. Diese unspezifische Störung biologischer Prozesse bei erhöhter Exposition wird bei verschiedenen Lebewesen beobachtet; sehr geringe Dosen scheinen dagegen sogar bei Land- und Wassertieren sowie Pflanzen wachstumsfördernd zu wirken [8].

Bei Langzeitexpositionen von SE-Elementen werden Lungen- oder Leberschäden beim Menschen beobachtet, beim Y bzw. La scheint eine Karzinogenese wahrscheinlich (Tab. 3.5, Spalte 2).

Werden die  $Gd^{3+}$ -Ionen als Kontrastmittel in der medizinischen Diagnostik bei der **MRT** eingesetzt, komplexiert man sie, um die Ionenkonzentration freier  $Gd^{3+}$ -Ionen des inkorporierten Kontrastmittels so gering wie nur möglich zu halten. Dennoch kann es bei Patienten mit Nierenleiden nach der Kontrastmittel Applizierung zu einer nicht behandelbaren Nebenwirkung kommen (Kap. 6.7.3).

Vom  $La_2O_3$ -Rauch aus La-haltigen Kohlebogenlampen ist ferner bekannt, dass in lithographischen Betrieben die Arbeitnehmer unter Kopfschmerzen und Erbrechen leiden. Andererseits diente kolloidales Ce-Oxalat gegen den Brechreiz bei der Reisekrankheit, ohne dass negative Nebenwirkungen beobachtet wurden.

**Tabelle 3.5: Sicherheitsregister, Körperschädigungen und Grenzwerte (S.38/39)**

<b>Element</b>	<b>Sicherheits- register</b>	<b>Schäden am menschlichen Körper</b>	<b>Grenzwerte von SE<sup>3+</sup></b>
<b>Sc</b>	R/S-Sätze: kein Eintrag	Leberschäden, Lungenembolie ) <sup>1</sup>	keine Angaben
<b>Y</b>	RTECS-Nr:	Leberschäden, Lungenembolie ) <sup>1</sup> (krebserregend?)	MAK: 5 [mg/m
<b>La</b>	R/S-Sätze:	Lungenkrebs? ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 86 [mg/kg] ) <sup>2</sup> La-Citrat
<b>Ce</b>	RTECS-Nr:	Leberschäden, Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> < 150 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Ce-Citrat
<b>Pr</b>	R17	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 145 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Pr-Citrat
<b>Nd</b>	RTECS-Nr:QO 857000	Leberschäden, Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> 140 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Nd-Citrat
<b>Sm</b>	R 38, S2, S36	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> 164 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Sm-Citrat
<b>Eu</b>	R/S-Sätze:	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> 186 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Eu-Citrat
<b>Gd</b>	R/S-Sätze:	Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> 153 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Gd-Citrat
<b>Tb</b>	R/S-Sätze:	Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 120 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Tb-Citrat
<b>Dy</b>	R/S-Sätze:	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 113 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Dv-Citrat
<b>Ho</b>	R/S-Sätze:	Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 117 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Ho-Citrat

Element	Sicherheitsregister	Schäden am menschlichen Körper	Grenzwerte von SE <sup>3+</sup>
Er	R/S-Sätze:	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 122 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Er-Citrat
Tm	R/S-Sätze:	Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> < 80 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Tm-Citrat
Yb	R/S-Sätze:	Lungenembolie ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> < 143 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Yb-Citrat
Lu	R/S-Sätze:	Leberschäden ) <sup>1</sup>	LD <sub>50</sub> > 135 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Lu-Citrat
zum Vergleich			
Hg			LD <sub>50</sub> 1 [mg/kg] ) <sup>2</sup> Hg-Citrat

)<sup>1</sup> bei Langzeitexposition, )<sup>2</sup> bei Mäusen

### 3.4.2 Ökotoxizität

Nicht nur bei ihrer Herstellung, sondern vor allem beim Gebrauch gelangen SE-Elemente unkontrolliert in die Litho- bzw. Aquosphäre. Umweltgefahren entstehen dabei vor allem bei der Freisetzung der in Wasser löslichen SE-Verbindungen (Tab. 6. 24) in die Gewässer. Hierbei handelt es sich sowohl um die wenig hydrolysierbaren, anorganischen Salze, die als Zwischenprodukte gehandelt werden, als auch um NMR-Verschiebungsreagenzien und um das Ausscheiden SE-haltige Pharmaka bzw. Kontrastmittel aus dem menschlichen Körper (Kap. 6.7). Bei der letztgenannten Applikation werden z. B. die als Kontrastmittel bei der MRT injizierten Gd-Komplexe nach ihrem Ausscheiden nicht durch die Kläranlagen zurückgehalten und reichern sich in den Flüssen mit recht negativen Folgen für die dortige Fauna an. Ähnliches gilt für das bei der Krebsterapie eingesetzte Schmerzmittel <sup>153</sup>Sm-EDTMP. Beide genannten SE-Elemente können seit Jahren u. a. im Rhein nachgewiesen werden [159]. Generell beobachtet man, dass SE bei Wasserlebewesen zur Zerstörung der Zellmembranen führen. Dadurch kommt es zu Schädigungen des Nervensystems und der Fortpflanzungsfähigkeit [156].

Ein weiterer Pfad für das Eindringen von SE-Elementen in die Natur besteht in der Verwendung von Phosphat-haltigen Kunstdüngemitteln. Infolge der bereits erwähnten Schwerlöslichkeit der SE-Phosphate enthalten solche Düngemittel dann SE, wenn sie aus Apatiten hergestellt werden. Der Transfer vom Boden in die Pflanzen ist allerdings wegen der erwähnten Schwerlöslichkeit der SE-Phosphate gering. Auch in Gewässern liegt die freie Konzentration von SE-Ionen bei pH = 7 relativ niedrig, da SE neben den Phosphaten auch mit Fluorid- und Carbonationen schwerlösliche Salze bilden (Tab. 3.3). Mithin muss man die geogen verursachte Bioverfügbarkeit der SE als gering ansehen. Sie wird allerdings durch den fortlaufenden anthropogenen Eintrag löslicher Salze ständig erhöht.

### 3.4.3 Gefährdungspotenziale und Sicherheitshinweise

Ein spezifisches Gefährdungspotential geht, wie bereits oben erwähnt, von den SE eigentlich nicht aus. Das bereits erwähnte pyrophore Verhalten erfordert einen sicheren Umgang mit den Metallen, besonders bei ihrer feinen Verteilung in Form von Metallspänen oder Stäuben, um Selbstentzündungen zu vermeiden. Die Metalle werden deshalb prinzipiell unter Luftabschluss aufbewahrt und transportiert, z. B. in geschlossenen Gefäßen mit Kohlenwasserstoffen überschichtet. Bei SE-Metallbränden ist zu beachten, dass nicht mit Wasser, aber auch nicht mit CO<sub>2</sub> gelöscht werden darf. Ein Mal bilden die Lanthanoide mit Wasser Hydroxiden unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Der entstehende Wasserstoff würde den Brand natürlich explosionsartig fördern. Zum anderen reagiert selbst das ansonsten reaktionsträge CO<sub>2</sub> mit den SE-Metallen heftig unter Carbonatbildung.

Im Weiteren wird das Gefährdungspotential, das von SE-Metallen ausgeht, in Form von international üblichen **H-** und **P-Sätzen** gekennzeichnet (Tab. 3.5). Hierbei handelt es sich um Aussagen zum Gefährdungspotenzial bzw. um Sicherheitshinweise im Umgang mit chemischen Stoffen oder Strahlen. Diese H- und P-Sätze entsprechen im Wesentlichen den deutschen R- und S-Sätzen. Kernaussage aller Sicherheitshinweise für SE-Elemente ist die Warnung vor ihrer leichten Entzündbarkeit an der Luft sowie ihr Reaktionsverhalten mit Wasser oder die Warnung vor Verätzung durch sich mit Wasser bildenden Hydroxide.



**Tabelle 3.6: Gefahrstoffkennzeichnung der SE-Metalle [80]**

Element(e)	H-Sätze	P-Sätze
<b>Ce</b>	228,260,302,312,315, 319,332,335	210,231,232,240,241,261, 280,305,351,338,501
<b>Dy, Er, Gd, Ho, Sm, Tb, Tm</b>	228, 260	210,231,232,240, 241,280,501
<b>Eu</b>	250,252,260	210,222,231,232,280,422,501
<b>La</b>	260	223, 231,231,370,378,422,501
<b>Lu, Sc</b>	228	Lu: 210,501 Sc: 210,240,241,280,370,378,501
<b>Nd</b>	315,319,335	261,306,351,338,501
<b>Pr</b>	250,252,260	210,222,231,232,280,422,501
<b>Yb</b>	261	210,231,370,378,402,404,501
<b>Y</b>	228,250,302,312,332	210,222,231,232,280,422,501

<sup>1)</sup> zur Erläuterung der Zahlenkodierungen zur Gefahrstoffkennzeichnung H- und P-Sätze (Kap. 12)

Einige SE-Legierungen sind sehr starke Permanentmagnete. Beim spielerischen Umgang mit ihnen kann es zu Quetschungen kommen. Solche Magnete gehören deshalb nicht in Kinderhände.

Ein weiteres Gefährdungspotential beim Umgang mit SE kann durch die mit ihnen meist vergesellschaftet vorkommenden radioaktiven Verunreinigungen der Elemente Uran, Thorium, mitunter auch Radium auftreten. Über die Verbreitung des Urans vom Boden über die Pflanzen und Tiere bis zum Menschen berichten u. a. Müller et al. [169]. Deshalb sollten vor Gebrauch und Umgang die SE-Materialien auf eventuell vorhandene Radioaktivität hin überprüft werden.



## 4. Mineralien, Lagerstätten und Fördermengen

### 4.1 Elementhäufigkeit der Seltenen Erden

Die geschätzte durchschnittliche Konzentration der Seltenen Erden in der Erdkruste, einer Erdmantelstärke von etwa 17 km, beträgt etwa 150 bis 220 ppm. Der Anteil der einzelnen Elemente fällt dabei recht unterschiedlich aus (Tab. 4.1). Am häufigsten findet man das Element Cer mit etwa 40- 60 ppm, das „seltenste“ der Seltenen Element ist das Thulium, das aber immerhin noch etwa so häufig wie das Element Wismut in der Erdkruste vorkommt, jedoch eben 30-fach geringer als Cer.

**Tabelle 4.1:** Relative Häufigkeiten der Lanthanoide auf das Element Cer normiert sowie einige Absolutkonzentrationen

Element	rel. Häufigkeit	Element	rel. Häufigkeit
<b>Ce</b>	1	<b>Tb</b>	0,047
<b>Pr</b>	0,128	<b>Dy</b>	0,31
<b>Nd</b>	0,67	<b>Ho</b>	0,068
<b>Pm</b>	0	<b>Er</b>	0,194
<b>Sm</b>	0,195	<b>Tm</b>	0,029
<b>Eu</b>	0,085	<b>Yb</b>	0,186
<b>Gd</b>	0,256	<b>Lu</b>	0
	<b>Konzentration in [ppm]</b>	<b>Konzentration in [g/t]</b>	<b>Konzentration in %</b>
<b>SE (gesamt)</b>	150-220	<b>150-220</b>	0,015 - 0,022
<b>Ce</b>	40-60	<b>40-60</b>	0,004 - 0,006
<b>SE-Lagerstätte</b>	1000	<b>1000</b>	0,1
<b>Fe-Lagerstätte (Vergleichswert)</b>			60 - 70

Von den stets mit den Seltenen Erden vergesellschaftet auftretenden Elementen: Scandium, Yttrium und Lanthan ist das Letztere etwa nur halb so häufig wie das Cer zu finden, die leichteren beiden Vertreter der dritten Nebengruppe treten dagegen ausgesprochen häufig in der Erdkruste auf, das Yttrium 4 und das Scandium 30 Mal so häufig wie das Cer (Elementhäufigkeiten Tab.9.7).

Von einer SE-Lagerstätte spricht man, wenn das Gestein eine Konzentration von etwa  $\geq 0,1\%$  an SE aufweist. Das entspricht 1000 [ppm], also 1kg SE pro Tonne Gestein. Zum Vergleich erwartet man von einer guten Eisenerz-Lagerstätte, dass sie 70% Fe enthält. Eine Anreicherung von mindestens 0.1% SE an einem Fundort stellt zwar eine notwendige, aber noch keinesfalls hinreichende Bedingung für einen abbauwürdigen Standort dar. Vielmehr müssen heute mehrere weitere ökonomische, ökologische, aber auch politische Kriterien erfüllt sein, damit ein Mineralien-Vorkommen als abbauwürdige Lagerstätte prospektiert wird.

In gediegener Form, als metallische Erzader, kann man die SE-Elemente natürlich nicht in der Natur erwarten, weil sie mit ihrem elektrochemischen Potenzialen von ca.  $E^\circ = -2,3$  [V] viel zu unedel sind und mit Luft oder / und Wasser sich sofort umsetzen würden.

## 4.2 Genese und Zusammensetzung der Mineralien

Die Seltenen Erden konzentrieren sich u. a. in magmatischen Alkaligesteinen, Carbonatiten, **Seifen**, sogenannten IOCG-Lagerstätten, in Residuallagern stark verwitterter magmatischer Gesteine sowie in Phosphoritlagerstätten (Tab. 4.2). Alkalische Magmen sind dabei sowohl von Seltenen Erden, aber auch anderen Schwermetallen wie Th, U, Ra, Zr, Nb, Ta oder Ti angereichert. Diese Element-Konzentrierung erfolgt beim Aufsteigen der Magmen infolge Druck- und Temperaturänderungen durch Austauschprozesse in den Schmelz- und Kristallisationsphasen mit der aufgebrochenen Erdkruste; Vorgänge, die man auch als magmatische Differentiation bezeichnet. Der Austausch der Kationen zwischen den Phasen wird durch die Verteilungskoeffizienten der thermodynamischen Gleichgewichte bestimmt. Sie lassen sich vereinfacht mittels der drei sogenannten **Goldschmidtschen** Regeln beschreiben. Danach kann man den Kationenaustausch bei magmatischen Differenzierungsprozessen näherungsweise auf die Größen von Ionenladung und -radius der Kationen zurückführen. Letztlich kommt es zu einer Anreicherung bestimmter Elemente u. a. auch der Seltenen Erden in der Schmelze. Diese Alkaligestein-Intrusivkörper besitzen mitunter

einen konzentrischen Aufbau und sind u. a. in Russland (Kola-Halbinsel und im Angara-Tungus-Gebiet), in den USA (144 Vorkommen), in Australien (Südaustralien), Grönland (44 Vorkommen), Brasilien, Indien oder Kanada zu finden.

**Intrusive** Carbonatite werden weltweit an mehr als 500 Fundorten nachgewiesen und stellen die wichtigsten SE-Lagerstätten dar. Die Fundorte beschränken sich auf eine relativ kleine Fläche von wenigen Quadratkilometern und sind zumeist das Resultat von Hotspot-Vulkanismus. Das in ihnen enthaltene SE-Mineral ist z. B. der Bastnäsit.

Ein für die Gewinnung der SE ebenfalls wichtiges Mineral stellt der Monazit, bzw. **Monazitsand**, ein Phosphatgestein, dar. **Seifen** mit den höchsten Monazit Konzentrationen sind der  $\text{TiO}_2$ -haltige Ilmenit bzw. die Kassiterit-Sn-Seifen. Letztgenannte werden u.a. in Burkit Merah auf der Halbinsel Malaysia gefördert und aufgearbeitet (Tab. 4.2, Pos. 4).

Eine **IOCG**-Lagerstätte (Tab.4.2, Pos. 5), ein Residual-Lager **brekziierter** Gesteinstrümmen befindet sich u. a. im Süden von Westaustralien und enthält neben den Elementen Fe, Cu und Au auch SE sowie Spuren von Uran. Eine Aufarbeitungsstrategie zur Gewinnung der SE aus diesem Erzgemenge gibt es im Moment jedoch noch nicht.

Einen besonderen Typ an residualen SE-Lagerstätten bilden die ionenabsorbierenden Tone bzw. tonige Laterite, die durch die vollständige Verwitterung von Graniten entstanden sind (Tab. 4.2, Pos. 6). Die ausgeprägte Anreicherung der SE in den Tonmaterialien hat ihre Ursache in der Unlöslichkeit der Seltenen Erdoxide in Wässern mit einem pH-Wert  $\text{pH} \geq 7$ , also Regenwasser. Abgebaut werden sie u.a. in der Nähe von Lognan in der Provinz Ganzhou in Südostchina. Diese Residuallager stellen die weltweit größten SE-Reserven dar.

Die bisherigen Darlegungen beschränkten sich auf die Kationen der Mineralien, eben die Seltenen Erden bzw. deren Oxide und deren Begleitelemente in den Lagerstätten. Zur Mineralien-Beschreibung, vor allem für ihre spätere Aufarbeitung, ist jedoch auch die Kenntnis über die Anionen von Interesse. Phosphate und Carbonate in den Varietäten von Chlor-, Fluor- und Hydroxyl-phosphaten bzw. Fluor- und Hydroxyl-carbonaten sowie die Silikate bilden die Anionen der wichtigsten SE-Mineralien. Weniger häufig werden Mineralien der Seltenen Erden dagegen in Form der Oxide bzw. Doppeloxyde gefunden. Eine Zusammenstellung jener bergmännisch abgebauten SE-Mineralien nach ihrer chemischen Zusammensetzung geordnet, liegt in Tab. 4.3 vor.

**Tabelle 4.2: Beispiele für Lagerstättentypen der Seltenen Erden**

Pos.	Lagerstättentyp	Mineral	Vorkommen	Land
1	magmatische Alkaligesteine	Apatit	Kirow Mine im Chibiny (SE-Gehalt im Konzentrat 0,13%)	Russland
2	intrusive Carbonatite	Bastnäsit	Bayan Obo, Innere Mongolei  Mountain Pass Kalifornien (Gehalt an SE-Oxiden 8-12%)	VR China  USA
3	Küsten-Seifen	Monazit	Chawaraq nördl. Küste Sri Lanka	Indien Sri Lanka
4	Zinn-Seifen	Monazit, Xenotim als Nebenprodukt	Bukit Merah	Malaysia
5	IOCG ) <sup>1</sup> brekziierter Granit	SE-Oxide neben Au, Cu, U- u. Fe-Oxid	Mt. Weld, Olympis Dam La- verton im Westterritorium	Australien
6	Residual-Lager, tonige Laterite	SE in ionenab- sorbierendem Ton	Lognan Prov. Ganzhou	VR China

)<sup>1</sup> iron-oxid-copper-gold

Beim Monazit handelt es sich um ein Orthophosphat, dessen Kationen aus den Elementen Ce, La, Nd oder Sm, aber auch Th, entweder in angereicherter Form oder ausschließlich, bestehen (Tab. 4.3, Zeile 1). Die Dominanz bestimmter Kationen in den Mineralien führte zu einer Unterteilung der SE-Elemente in die Klasse der Cerit- und die der Yttererden. Ceriterden enthalten als Hauptelement Cer. Die stets noch vorhandenen anderen Seltenen Erden treten dagegen mit steigender Ordnungszahl in abfallenden Masseanteilen auf. In den Mineralien Monazit und Bastnäsit Tab. 4.3, Pos. 1 und 3) dominieren die Ceriterden. Umgekehrt spricht man von Yttererden, wenn Yttrium und die schweren SE-Elemente mit zunehmender Ordnungszahl gehäuft auftreten. Im Phosphat-Mineral Xenotim dominieren z. B. die Yttererden (Tab. 4.3, Pos. 2).

**Tabelle 4.3: Zusammensetzung geförderter SE-Mineralien [13]**

Pos.	Mineralname	Zusammensetzung	Bemerkung
1	Monazit-(Ce) Monazit-(La) Monazit-(Nd) Monazit-(Sm)	(Ce, La, Nd, Th)[PO <sub>4</sub> ], Ce[PO <sub>4</sub> ] (La, Ce, Nd)[PO <sub>4</sub> ], LaPO <sub>4</sub> (Nd, Ce, Sm)[PO <sub>4</sub> ] Nd[PO <sub>4</sub> ] (Sm, Gd, Ce, Th)[PO <sub>4</sub> ], Sm [PO <sub>4</sub> ]	} Ceriterden  ≤ 1 % Sm, Tm ≤ 0,01 % Yb 0,12- 0,5%, Tb 0,03% [12]
2	Xenotim	Y PO <sub>4</sub> , YbPO <sub>4</sub> und Mischung (Y, Yb PO <sub>4</sub> )	Yttererde 3% Y, 0,1-0,2 % Eu, Lu 0,4% [12]
3	Bastnäsit-(Ce) Bastnäsit-(La) Bastnäsit-(Y) Hydroxyl- bastnäsit-(Ce)	(Ce, La)CO <sub>3</sub> F (La, Ce)CO <sub>3</sub> F (Y, Ce)CO <sub>3</sub> F (Ce, La)CO <sub>3</sub> (F,OH)	} Ceriterden
4	Apatit	(Ca, SE) <sub>5</sub> [(P,Si)O <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (OH,F,Cl) ) <sup>1</sup>	SE-Gehalt 0,13%, Verarbeitung bis 1990 in Piesteritz

<sup>1</sup> SE steht für den Sammelbegriff der Seltene Erden, SE Hauptelement fett hervorgehoben

Der Apatit in den Varietäten Hydroxyl-, Chlor- oder Fluorapatit gehört zur Mineralklasse der Phosphate. Die Apatit-Bildung kann neben der bereits erwähnten magmatischen Bildung auch auf hydrothermalen Genese oder auf Ablagerung organischer Materialien in Sedimentgesteinen basieren (Tab. 4.3, Position 4). Mit den vier in Tabelle 4.3 erwähnten SE-Mineralien erschöpft sich deren Varietätenreichtum keinesfalls. Weitere, nicht im Abbau befindliche Mineralien sind im Anhang in Tab. 9.8 aufgeführt. Die heute bekannte Vielfalt an SE-Mineralien würde ihren vor etwa 200 Jahren geprägten Namen „Seltene Erden“ also keinesfalls mehr rechtfertigen. Doch diese Bezeichnung wird aus historischen Gründen beibehalten, heute dominant in Form englischer Abkürzungen, z.B. **REE**, **HREE** usw.

## 4.3 Lagerstätten, Reserven und Verfügbarkeit

Dass sich nicht jeder Fundort von SE-Mineralien als (temporär) abbauwürdig erweist, wurde bereits angedeutet. Was sind nun die Beurteilungskriterien für die Abbauwürdigkeit von Erzlagerstätten? Zur Beantwortung dieser für die Rohstoffsicherstellung sehr wichtigen Frage kennt man verschiedene Bewertungsfaktoren, die u. a. im

sogenannten **JORC**-Code fixiert sind. Dabei gelten folgende Prüfkriterien: Der prospektierte Fund muss in seiner Mächtigkeit einen Bergwerksbetrieb natürlich ökonomisch rechtfertigen, auch der Abtransport der Mineralien sollte zu erschwinglichen Kosten möglich sein. Gerade das Transportproblem scheint für die Erschließung der reichen SE-Funde in Jakutien nicht lösbar zu sein. Aber auch ökologische Faktoren bei der Erzwäsche gestalten sich immer mehr zu einem Kostenfaktor, gerade bei der Gewinnung der Seltenen Erden. Ihre Vergesellschaftung mit den Elementen Uran und Thorium infolge sehr ähnlicher Ionenradien (Tab. 3.1) führt mitunter zu erheblichen Umweltbelastungen, nicht zuletzt dadurch, dass radioaktive Abwässer in trinkwasserführende Schichten eindringen können. So wurden z. B. im Jahre 1998 derartige Umweltschäden bei der Grube Mountain Pass (Kalifornien USA), die bis dahin einen großen Teil der Weltproduktion absicherte, festgestellt und der Abbau im Jahre 2002 auch wegen der damals sehr niedrigen Rohstoffpreise zeitweilig eingestellt (Tab. 4.4, Pos.1). Zehn Jahre später, exakt am 27.8. 2012, bei nunmehr wesentlich erhöhten Rohstoffpreisen, konnte die Förderung nach Ausführung hoher Umweltinvestitionen für ein verbessertes Laugungsverfahren jedoch wieder aufgenommen werden. Der gestiegene Aufwand zur Behebung der Umweltprobleme ließ sich durch einen erhöhten Förderpreis refinanzieren.

**Tabelle 4.4: Auswahl von Mineralien und Förderstandorten nach [14]**

P	Mineral	Fundort/Mine (Gebiet/Land)	Bemerkung
1	Monazit	Bayan Obo (Innere Mongolei VR China) Mountain Pass (Kalifornien USA) [23]	größte Lagerstätte Abbau zeitweilig eingestellt
2	Monazitsande	Küsten von Trivandrum und Travancore (Südindien) sowie Bahia und Espirito Santo (Brasilien)	
3	Bastnäsit	Bayan Obo (Innere Mongolei/VR China) Mountain Pass (Kalifornien USA)	
4	Allanit-(Ce)	Yates Mine (Canada)	
5	Ceralith	Uranium King Mine (Wyoming USA)	Nebenprodukt vom Uranabbau
6	Xenothim	Bukit Merah (Malaysia)	Nebenprodukt Zinnseifenabbau
7	Monazitsand	Küstenseifen (Camaratuba/Brasilien)	
8	Xenotim	Mina Gerais (Bela Horizonte/Brasilien)	
9	Monazit-(Ce)	Rade Ostfold (Norwegen)	kein Abbau



Einfacher und kostengünstiger gestaltet sich der Abbau sogenannter Küsten-Seifen, z. B. der Monatitsande in Brasilien oder an der indischen Südküste bzw. Nordküste der Insel Ceylon, da die Seifenauflaufbereitung technologisch verschiedene Vorteile bietet (Tab. 4.4, Pos. 2, 6 und 7). Auch die Aufarbeitung von SE-haltigen Tonen, die als Verwitterungsreste der ursprünglichen Granit-Wirtsgesteine entstanden sind, dient in der VR China zur Gewinnung der Seltenen Erden. Dennoch dominiert der Abbau der Phosphate und Carbonatite, die in China z. B. in der Erzgrube von Bayan Obo gefunden werden. Nach Angaben von L. Fischer [15] geht man bei diesem Erzlager in der Inneren Mongolei von einer gesicherten Reserve von 48 Mio. [t] an Seltenen Erdoxiden aus, vermutet jedoch bis zu 136 Mio. [t]. **USGS** [33] schätzt dagegen die chinesischen Reserven im Jahre 2010 nur auf 36 Mio [t] an SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wie immer man diese unterschiedlichen Zahlenangaben bewertet, Bayan Obo stellt weltweit die wichtigste Produktionsstätte für die Gewinnung der Seltenen Erden dar (Tab. 4.5).

**Tabelle 4.5: Chinesische Lagerstätten und Bergbaubetriebe im Jahre 2010 [24, 44]**

Ort	Lagerstätte	Fördermenge in T [t/a] SEO	Reserve in Mio. [t]
<b>Bayan Obo</b>	polymetallische Fe-SE-Nb-Lagerstätte	75	> 48
<b>Maoniuping</b> Provinz Sichuan	Bastnäsit/Baryt	20	62,3 mit 2,89% SEO
<b>Ganzhou, Jiangxi u. Guangdong</b> (Provinzen in Südchina)	lateritische Tone	21	teilweise illegaler Abbau (am 6.9.2011 ausgesetzt)
<b>Weishan Shandong</b>	Bastnäsit/Baryt	5	
<b>Miaoya</b> Provinz Hubei	carbonatisches Nb-SE-Erz	2012 noch kein Abbau	71,5 mit 0,7% und 3,69% SEO

Weitere chinesische Förderstandorte für Bastnäsit-vorkommen befinden sich in Shandong und Sichuan und für SE-haltige Tonlager in 7 südlichen Provinzen. Allein um Ganzhou sollen sich etwa 4000 Abbaustätten befinden. Die VR China produzierte damit insgesamt mehr als 120 T [t/a], davon etwa 20T [t/a] durch illegalen SE-Abbau aus den lateritischen Tonen und deckte im Jahre 2010 damit 97% des Weltbedarfes ab.

Exakte Angaben über die Weltförderung und Reserven an SE lassen sich leider kaum machen, da wenig neuere Aussagen über die Fördermengen aus Russland und den anderen GUS-Staaten vorliegen. Im Jahre 1957 wurden allein die Reserven an Kola-Apatit auf 160 Mio.[t] geschätzt [39]. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,8% an  $\text{Se}_2\text{O}_3$ , Spitzengehalte lagen sogar bei 3,18%, wären das allein mindestens 1,3 Mio. [t] an SEO-Reserve. Man kann davon ausgehen, dass mit dem Abbau und der Aufarbeitung von Kola-Apatit aus dem Chibiny-Massiv sowie der **Loparit**-Lagerstätte von Lowosero - ebenfalls im Murmansk-Gebiet gelegen- nicht unerhebliche Mengen an SE in dieser Region lagern bzw. beim Abbau der genannten Mineralien als Beiprodukte mit anfallen. Im Jahre 2011 schätzte man die Lagerstätte von Lowosero mit 14% der gesamten Reserve Russlands ein. Die Erze enthalten etwa 1% an SEO. Weitere Lagerstätten in der Russischen Föderation befinden sich in Sibirien, doch werden z. B. die Lagerstätte Tomdor in Jakutien und Chadobetskoe in der Nähe von Krasnojarsk noch nicht abgebaut. So vermutet man zwar in Russland die weltgrößten SE-Reserven (Tab.4.6), doch exportiert das Land kaum SE-Produkte, sondern führte im Jahre 2009 sogar SE-haltige Waren ein [41].

**Tabelle 4.6: Fördermengen 2009 und Rohstoffreserven (Mengenangaben in  $\text{Se}_2\text{O}_3$ )**

Land	Abbaumenge in T [t/a] und in %		geschätzte Reserve in T [t]	
			[19]	[20]
<b>Australien</b>	0		5400	(1600)
<b>Brasilien</b>	0,650	(0,5)	650	(48)
<b>China</b>	120	(97)	36000	(55000)
<b>Indien</b>	2,7	(2,1)	3100	
<b>Malaysia</b>	0,38	(0,3)	380	(30)
<b>Russland mit GUS-Staaten</b>	keine Angaben		19000	(160000)
<b>USA</b>	0		13000	
<b>andere (Canada, Grönland, Südafrika, Malawi, Vietnam)</b>	0		22000	
<b>gesamt</b>	124	(100)	>99 500	
<b>Deutschland (Storkwitz b. Delitzsch)</b>	0		38 - 41) <sup>1)</sup>	

<sup>1)</sup> bei Erkundungstiefe von 600 m

Kola-Apatit-Konzentrat wurde u. a. im Stickstoffwerk in Piesteritz bei Wittenberg zu Phosphat-Düngemitteln sowie Phosphorsäure und Phosphor verarbeitet, in den Jahren von 1964 bis 1990 dabei aus dem Beiprodukt die SE-Oxide gewonnen. Die dort gesammelten Erfahrungen in der Aufarbeitung und Trennung der Seltenen Erden dienten auch für die Erschließungsarbeiten der Bastnäsit-Lagerstätte von Dong Pao in der Provinz Lai Chau im Nordosten von Vietnam mit einem geschätzten Erzvorrat etwa 1,1 Mio. [t] an  $\text{SE}_2\text{O}_3$ , wovon 47% des Minerals aus  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bestehen, die leichten SE insgesamt dominieren [16]. Die Arbeiten an diesem Projekt wurden zeitweilig eingestellt, da die Aufschlüsse des Bastnäsitmaterials nur ein Konzentrat von 38% an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  erbrachten, statt wie üblich >60% [144].

Insgesamt schätzte man im Jahre 2012 die Weltreserven an förderbaren Seltenen Erden auf ca. 100 Mio. [t] [20]. Demgegenüber nimmt sich die Lagerstätte in Storkwitz bei Delitzsch in Sachsen, ein carbonatitischen Intrusivgestein, mit prognostizierten 38 - 41 T [t]  $\text{SE}_2\text{O}_3$  und 7,8 T [t] Niob, relativ gering aus. Diese Lagerstätte stellt eine Zufallsentdeckung bei der Uransuche in den 70-er Jahren durch die Wismut-AG dar [30]. Bei der bisher angenommenen Fördermenge muss man allerdings berücksichtigen, dass zur damaligen Zeit die Erkundung der Lagerstätte nur bis zu Tiefen von 600 Meter erfolgte. Die im Jahr 2012 von der Firma SES-AG (Seltene Erden Storkwitz) durchgeführten Validierungserkundungen bestätigten größenordnungsmäßig obige Angaben zum SE-Vorkommen und die Abbauwürdigkeit der Fundstelle [17]. Nach **JORC**-konformer Ressourcenbewertung werden neuerdings 2.02 Mio. [t] Erz mit einem Gehalt an 0,49%  $\text{SE}_2\text{O}_3$  als sicher ausgewiesen, sowie zusätzliche 2,4 Mio. [t] Erz mit einem Gehalt von 0,42% an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  vermutet [125]. Weitere Bohrungen bis zu 1200 Meter Tiefe sollen die Vermutung über nochmalige 150 T [t] an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  bestätigen.

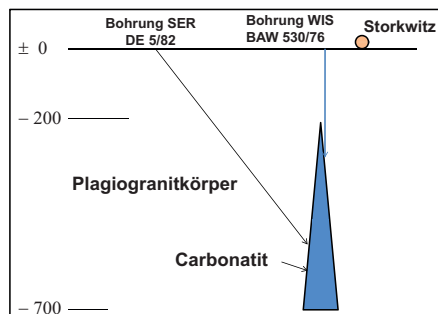


Abbildung 4.1: Carbonatitlagerstätte Storkwitz [42]

Eine weitere ebenfalls sehr kleine Lagerstätte SE-haltige Nb-Erzlagerstätte vulkanischen Ursprungs befindet sich am Kaiserstuhl in Baden-Württemberg. Ferner enthalten die Sn- und W-Erzlager im Osterzgebirge sehr geringe Mengen an Scandium (0,2 bzw. 0,3%).

Auch in anderen Teilen der Welt befinden sich entsprechend der stark gestiegenen Nachfrage an SE-Metallen mehrere Förderstätten im Aufbau bzw. in der Versuchproduktion. Wie aus der 4. Spalte der Tabelle 4.7 zu ersehen ist, dominieren in allen prospektierten Lagerstätten aber auch in den bekannten Förderstätten die leichten SE. Die Nachfrage übersteigt in den letzten Jahren jedoch das Angebot (Tab. 4.8) an schweren SE und hier besonders an den Elementen Eu, Y, Dy und Tb, sodass trotz der riesigen Vorräte die derzeitige Verfügbarkeit einiger Elemente als kritisch einzuschätzen ist [47].

Um dieses sich in Zukunft eher verschärfende Problem lösen zu können, werden zwei neue Quellen angedacht. Hierzu gehört ein Mal das sogenannte „urban mining“, das heißt der Aufbau applikationsspezifischer Recyclingsysteme sowie eine Exploration des Meeresgrundes.

Bei der Erkundung des Meeresbodens waren japanische Geologen an verschiedenen Stellen des Nord- und Südostpazifik insofern erfolgreich, dass SE-Konzentrationen im Schlamm des Meeresbodens gefunden wurden, die höher als die üblicher Landminerale sind. Ob ein Abbau aus größeren Tiefen technisch überhaupt möglich und ökonomisch vertretbar ist, konnte die vorliegende Studie allerdings noch nicht abklären [48]. In einer Tiefe von 5800 [m] unter dem Meeresspiegel werden etwa 6,8 Mio. [t] an abbauwürdigen Rohstoffen vermutet [63].

**Tabelle 4.7: Auswahl einiger im Jahre 2011 im Aufbau befindlicher Abbaustätten**

<b>Land</b>	<b>Lager</b>	<b>Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in T[t/a] [32]</b>	<b>HREE in % an TREO</b>	<b>aktueller Arbeitsstand</b>
<b>Australien</b>	Mt. Weld	10 - 21	3	Probetrieb ab 2011 (Reserve 1,4 Mio. [t])
	Nolans Bore	20	4	Machbarkeitsstudie
	Dubbo	2,5 - 3,2	60	Pilotanlage im Bau
<b>Brasilien</b>	Salobo			IOCG-Lager Abbau 2012
<b>Kanada</b>	Thor Lake	3 - 10	20	Machbarkeitsstudie
	Hoidas Lake	1 - 5	4	metallurgische Versuche
	Benjamin Riv.	-	30	erste Bohrungen
<b>Grönland</b>	Kvanefjeld	10 - 40	14	Machbarkeitsstudie (Multielementlager von 365 Mio. [t] mit 1,06% SEO, sowie 92 Mio. [t] U, Zn-Erz mit 1,12% SEO)
<b>Indien</b>	Monavalakurichi	7	-	Erweiterung
<b>Mongolei</b>	Mushgai-Kludag	-	-	Magnesit-Apatit-Lager (367 Mio. [t] mit 1,6% SEO)
<b>Russland</b>	Tomdor Jakutien	-	-	kein Abbau (weltgrößte Nb-SE Lagerstätte)
	Lowozero	-	-	Abbau 2011 auf $10 \cdot 10^3$ [t/a] beschränkt
	Chadobetskoe Krasnojarsk	-	-	kein Abbau (45 Mio t NB-Mineral mit 3,78% SEO)
<b>USA</b>	Mountain Pass	20	-	Probetrieb ab 8/2012 (40 T [t/a] geplant) Re- serve 1,1 Mio. [t]
	Deep Sands	5	15	Analyse d. Bohrungen
<b>Vietnam</b>	Dong Pao	-	-	Machbarkeitsstudie 1990 (1,1 Mio [t] SEO)
<b>Malawi</b>	Kangasikunde	5	-	Erkundung

**Tabelle 4.8: Chinesischer Export ausgesuchter SE-Oxide im Jahre 2010 [24]**

SE-Oxid	Menge in [t]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	12270
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	3030
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	460
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	375
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	1980

## 5. Vom Mineral zum Metall

Die Gewinnung der SE-Metalle erfolgt in vier Arbeitsstufen. Es sind:

- der Erzabbau,
- die Erzkonzentrierung (Erzwäsche),
- die Separation SE-Oxide aus den Konzentraten sowie
- die Metallherstellung bzw. die Herstellung der Legierungspulver.

Zu jedem dieser Verfahrensschritte werden im Weiteren Technologien vorgestellt und basierend darauf Gedanken zur Organisation und Durchführung für das Recycling von SE-haltigen Gebrauchsgegenständen, also zum „urban minig“ skizziert (Kap.7).

### 5.1 Erzgewinnung und -aufbereitung

Das in einer Mine geförderte Haufwerk muss zunächst vom anhaftenden tauben. Gestein, der sogenannten Gangart getrennt werden. Diese Trennung kann durch „Laugung“ mit Chemikalien, meist Säuren oder Ammoniumsulfat oder aber auch durch „trockene“ Technologien erfolgen.

Die Begriffe Trocken- und Nassaufschluss stellen in der Sprache der Bergleute die Bezeichnung für einen mechanischen bzw. chemischen Aufschluss der Erze dar. Bei der Gewinnung der SE bevorzugt man die Trockenaufarbeitung. Das Fördergut wird in verschiedenen Stufen gebrochen, gemahlen, gesiebt und geschlämmt und durch Flotationswippen oder Magnetfelder [50] nach Dichteunterschieden bzw. nach seinen magnetischen Eigenschaften in die einzelnen Bestandteile getrennt. Durch Wiederholung dieser Operationen erhält man nicht nur ein Erzkonzentrat, sondern mitunter verschiedene Mineral-Fractionen. So fallen z. B. bei der Aufarbeitung malaiischer Zinnseifen in der Mine der Amang Factories [21] als Nebenprodukte der Zinnerzgewinnung noch weitere wertvolle Mineralien an, u. a. zwei SE-haltige, der Monazit und Xenotim (Tab. 5.1).

**Tabelle 5.1: Nebenprodukte malaiischer Zinnseifen [21]**

Mineral	Zusammensetzung-	Dichte in [g/cm <sup>3</sup> ]	Magnetismus	elektr. Leitfähigkeit	Fördermenge 1982 in [t/a]
<b>Ilmenit</b>	FeTiO <sub>3</sub>	4,4 - 5.1	+	+	100 000
<b>Wolframit</b>	(Fe, Mn) WO <sub>4</sub>	6 - 7,58	+	(+)	70
<b>Gold</b>	Au	19,3	-	+	0,2
<b>Monazit</b>	CePO <sub>4</sub>	5 - 5,5	(+)	-	4 550
<b>Zirkon</b>	ZrSiO <sub>4</sub>	4 - 4,8	-	-	42 000
<b>Xenotim</b>	YPO <sub>4</sub>	4,5	-	-	
<b>Quarz</b>	SiO <sub>2</sub>	2,65	-	-	Gangart

Dieser Prozess, auch Erzwäsche genannt, erfolgt keineswegs gänzlich trocken, sondern sogar unter Einsatz von sehr viel Wasser, das letztlich die feingemahlenen Gangartpartikel auf Spülhalden transportiert. In den Absatzbecken sedimentiert das (fast) taube Gestein, während das Mineralkonzentrat zur Gewinnung der SE weiter aufgearbeitet wird. Und im Betrieb der Absatzbecken liegt wohl eines der ökologischen und auch ökonomischen Probleme bei der Gewinnung der SE-Rohstoffe. Man muss immer mit dem Auslaufen der oft mit radioaktiven Elementen wie Th oder U durchsetzten Spülschlämme aus den Absatzbecken rechnen. So geschehen u. a. in der Mine von Mountain Pass.

Natürlich kommt neben der erwähnten konventionell-mechanischen Anreicherung von SE-Mineralien auch die Erzlaugung entweder in Form des heap leaching oder des in situ leaching zur Anwendung. Beim erstgenannten Verfahren, der Halden- oder Haufenlaugung, wird das zerkleinerte Erz auf einer Flüssigkeit undurchlässigen Schicht aus Ton oder Plastikmaterial mit Ammoniumsulfatlösung extrahiert. Dabei gehen die SE-Sulfate in Lösung.

Beim in situ leaching pumpt man durch Bohrlöcher poröser Gesteinsschichten, z. B. bei Sandstein gebundenen Lagerstätten, verdünnte Schwefelsäure oder eine alkoholische Lösung von Ammoniumsulfat und löst die SE ebenfalls in Form ihrer Sulfate aus dem Berg. Diese Methode wird u. a. in Südchina bei der Gewinnung der SE aus lateristischen Erzkörpern angewendet. Vorteil des in situ Lösungsbergbaus ist natürlich, dass keine großen Mengen an tauben Gestein bewegt werden müssen. Dennoch scheint dieses zunächst kostengünstige Abbauverfahren insofern umstritten,



da man Kontaminationen Trinkwasser führender Grundwasserschichten billigend in Kauf nimmt.

Dass ökologische Bedenken gegen den Abbau Seltener Erden nicht nur hypothetisch, sondern in Malaysia jahrelang leider schlimme Realität war, zeigen die Produktionsbedingungen in Bukit Merah. An diesem Standort betrieb die Firma Asian Rare Earth seit 1982 eine Erzwäsche zur Aufarbeitung der Haldenrückstände der Zinn-Förderung zwecks Gewinnung des Monazitsandes. Monazitsand ist jedoch auch Thorium haltig und die radioaktiven Spülreste landeten auf einer Spülkippe und führten zu dieser Zeit zum gehäuften Auftreten von Krebserkrankungen, u. a. von Leukämie. Die Produktion musste nach jahrelangen massiven Protesten der Bevölkerung im Jahre 1994 eingestellt werden, aber erst im Jahre 2011 erfolgte der Bau eines unterirdischen Endlagers für die Thoriumoxid-Rückstände. Im gleichen Jahr wurde bekannt, dass der Betreiber der Mine von Mt. Weld in Australien, das Unternehmen Lynas, in Gebeng bei Kuantan auf Malaysia seine schwach Th-haltigen SE-Konzentrate aufarbeiten lassen möchte, weil in Australien aus Umweltgründen ein derartiger Anreicherungsprozess gesetzlich verboten ist. Das Unternehmen plant, bereits 2014 ein Drittel des Weltbedarfes an SE zu erzeugen. Das anfallende Thorium stellt ein prinzipielles Problem der SE-Gewinnung dar, weil mit einer Halbwertszeit von  $1,39 \cdot 10^{10}$  Jahren Th eine außergewöhnlich hohe Stabilität besitzt. Über die Versauerung der Natur und weitere Umweltschäden durch Kontaminationen beim illegalen Laugungsabbau in der VR China wird in [22] ausführlich berichtet. Im Jahre 2012 mussten wegen großflächiger Umweltschäden deshalb die ersten wilden Erzwäschen in Südchina schließen.

## 5.2 Aufschlussverfahren

Das durch die Erzwäsche gewonnene Mineral-Konzentrat enthält eine Vielzahl von Elementen verschiedener anorganischer Verbindungen. Aus diesem Gemenge müssen die SE in Form ihrer Oxide durch einen chemischen Aufschluss gewonnen werden. Dazu existieren recht unterschiedliche, sowohl dem jeweiligen Mineral als auch der später Verwertung der Nicht-SE-Produkte angepasste technische Aufschlussverfahren. Keine wirtschaftliche-technische Bedeutung erlangte der eigentlich vollständig verlaufende Aufschluss mit  $\text{HClO}_4$  (Tab. 5.2, Position 1) und auch das Schmelzen mit  $\text{MgO}$  und Kohlenstoff (Tab. 5.2, Position 2). Vordergründig allein zur SE-Gewinnung sind sowohl der saure als auch der alkalische Aufschluss von Monazitsand bzw. Bastnäsit angelegt, wobei der Aufschluss mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr gute

Aufschlussergebnisse liefert, der alkalische Nassaufschluss am wirtschaftlichsten verläuft (Tab. 5.2, Positionen 3 und 4).

**Tabelle 5.2: Aufschlussverfahren zur Gewinnung Seltener Erden**

Pos.	Verfahren	Aufschluss	Zielstellung	Bemerkung
1	HClO <sub>4</sub>	vollständig	SE-Gewinnung	unökonomisch
2	Schmelzen mit MgO und C [83]	keine Angabe	SE-Gewinnung	wirtschaftlich fraglich
3	nass, sauer mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	vollständig	SE-Gewinnung u. Düngemittelproduktion	
4	nass, alkalisch mit NaOH	vollständig	SE-Gewinnung	wirtschaftlich günstig
5	elektrothermisch Phosphorofen [37], [40]	vollständig	Herstellung von weißem P für H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> und Folgeprodukte	SE-Gewinnung als Abproduktaufarbeitung
6	nass, sauer mit HNO <sub>3</sub> [37], [40]	unvollständig	Produktion von NPK-Dünger	technisch möglich bei Ausbeuteverzicht
7	Cl <sub>2</sub> [81]	vollständig	Gewinnung von Ti, Zr, Nb und Ta	wasserfreie SE-Chloride

Bei beiden Aufschlüssen erfolgt die Abtrennung der Elemente Ti, Zr, Nb, Ta und vor allem Th durch die bereits erwähnten Basizitätsunterschiede zwischen den SE-Elementen einerseits bzw. Elementen der 4. und 5. Nebengruppe andererseits. (Kap. 3.1). Durch leichte Erhöhung des pH-Wertes nach einem sauren Aufschluss, der bei 120 bis 230°C mit 98%-iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgt, fallen die Elemente der 4. und 5. Nebengruppe als Wasser unlösliche Oxide, basische Salze bzw. Silikate oder Titanate aus und können von den in Lösung verbleibenden SE-Ionen abgetrennt werden (Abb. 5.1). Die löslichen SE-Sulfate fällt man mit Oxalsäure als Oxalate um, die anschließend durch Glühen in die Oxide überführt werden. Beim basischen Aufschluss bringt man zunächst die Phosphat- bzw. Silikatanionen mit heißer NaOH bei 150°C mit einem Druckaufschluss in Lösung und trennt sie vom Niederschlag, der sowohl die SE als auch die schwerlöslichen Oxide vom Ti und Th, aber auch Zirkonsilikat enthält, ab. Durch Versetzen mit Salzsäure bis zum pH = 3 - 4 gehen die SE als Chloride in Lösung (Abb.5.2), während die anderen Schwermetalle unlöslich bleiben.

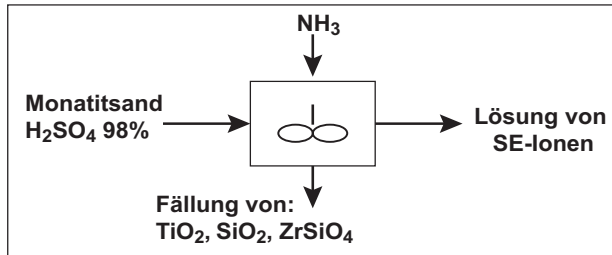
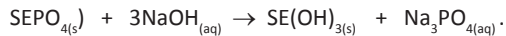
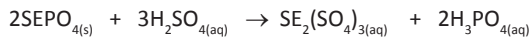
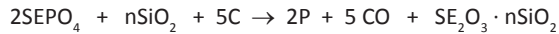


Abbildung 5.1: Saurer Aufschluss von Monazitsand zur SE-Gewinnung

Für den sauren bzw. basischen Aufschluss von Monazitsand gelten die folgenden Reaktionsgleichungen:



Liegt als Produktionsziel vordergründig die Gewinnung von reinem Phosphor aus Phosphatmineralien, z. B. aus Kola-Apatit vor (Tab.5.2, Position 5), gelangen beim elektrothermischen Aufschluss die SE in die sogenannte **Phosphorofenschlacke** und reichern sich dort auf 0,8% an:



$$n = 1, 2, 3.$$

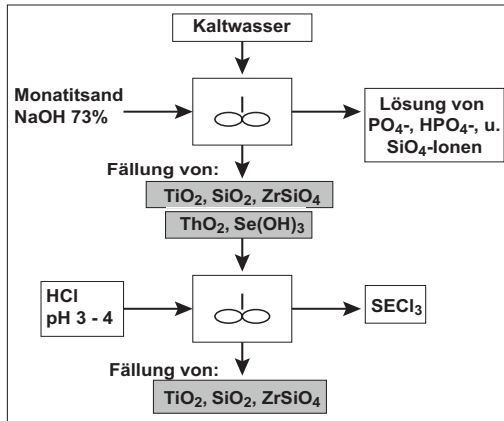


Abbildung 5.2; Basischer Aufschluss von Monazitsand zur SE-Gewinnung

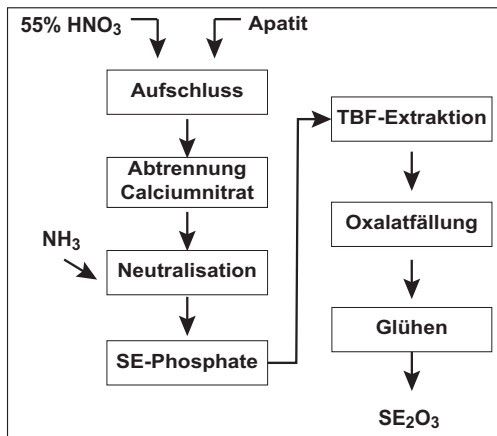


Abbildung 5.3: SE-Gewinnung bei der NPK-Düngerproduktion im ehemaligen Düngemittelkombinat Piesteritz

Der Prozess verlangt Temperaturen von 1500 bis 1700°C. Mit dem Dosieren von SiO<sub>2</sub> wurde versucht, das Zusammensintern der Schlacke zu verhindern [49]. Die Schlacken extrahierte man mit HCl bzw. mit HNO<sub>3</sub>, wodurch die SE in lösliche Chloride bzw. Nitrate überführt wurden [167].

Will man die Nitrate nicht als Düngemittel verwenden, fällt man den Aufschluss mit Ca-Ionen um, trennt die dabei gebildeten SE-Hydroxide ab, fällt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Calcium als unlösliches Sulfat aus und kann so die relativ teure Salpetersäure zurückgewinnen [25]. Prinzipiell eignet sich die Extraktion mit Salpetersäure sowohl für Erze als auch für SE-haltige Rückstände ohne vorherige mechanische Vorbehandlungen (Gravimetrie, Flotation oder magnetische Anreicherung).

Wurde im Düngemittelkombinat das Kola-Apatit-Konzentrat zur **NP-** bzw. **NPK-Dünger** Herstellung direkt mit  $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen, fielen zunächst  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CaF}_2$  aus. Während das Calciumnitrat durch Kristallisation unmittelbar abgetrennt werden konnte, wäre zur Entfluorierung eine Verdünnung mit Wasser erforderlich gewesen. Eine solche Herangehensweise erfordert jedoch bei der späteren Trocknung der Düngemittelkomponente zu hohe Energiekosten. Deshalb verzichtete man auf diesen Verfahrensschritt und stufte durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in einem kontinuierlich laufenden Ausfällprozess bei  $> 60^\circ\text{C}$  den Aufschluss ab. Bei der Erhöhung des pH-Wertes fielen ein Teil der SE auch in Form der schwerlöslichen Fluoride neben den SE-Phosphaten aus [40]. Der Niederschlag bestand aus 40%  $\text{SE}_2\text{O}_3$ , die Ausbeute lag allerdings nur bei 70%. Der ausgefällte  $\text{SE}_2\text{O}_3$ -Niederschlag wurde mit Mineralsäuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$ ) wieder gelöst und anschließend als Oxalat umgefällt. Das Hauptprodukt dieses Aufschlusses war allerdings nach Eindampfen, Granulieren und Trocknen NP-Dünger, bzw., wenn vor dem Trocknungsprozess noch KCl zugesetzt wurde, NPK-Dünger, die Gewinnung der Seltenen Erden also nur Nebenprodukt.

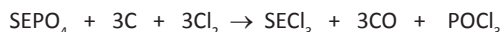
Bei hoch Titan-, Tantal- bzw. Nb-haltigen Mineralien, wie sie in Russland und Kasachstan mehrfach in Form des **Loparit** vorkommen, wendet man zum Erzaufschluss die alkalische Heißchlorierung an (Tab. 5.2, Position 6). Das Verfahren, auch Direktchlorierung genannt, wurde von Bischofsberger erstmals für den Aufschluss von **Euxenit** beschrieben [46]. Bei der Chlorierung bei 1000 bis  $1200^\circ\text{C}$  entstehen zwei Arten von Chloriden. Ein Mal werden die flüchtigen Chloride bzw. die Oxychloride: wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$  oder  $\text{AlCl}_3$  sowie  $\text{POCl}_3$  und  $\text{NbOCl}_3$  ausgetrieben, während die Alkali-, Erdalkali und SE-Chloride in nichtflüchtiger Form aus dem Ofen ausgefahren werden [81]. Nach Hartley [141] stellen Chlorierungstemperaturen von 700 bis  $800^\circ\text{C}$ , sowohl was die Ausbeute der SE anbetrifft, als auch vom Chlorverbrauch ein Optimum dar. Man erhält beim Monazitsandaufschluss unter diesen Bedingungen eine Ausbeute von 91% an SE bei einem  $\text{Cl}_2$ -Verbrauch von 61%.

Nach dem modifizierten Verfahren versetzt man die feingemahlten Erzbestandteile mit Petrolkoks und brikettiert sie anschließend. Die Heißchlorierung erfolgt bei

850 bis 950°C mit einem technischen Luft/Cl<sub>2</sub>-Gemisch, wie es bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse entsteht. Alternativ zum Chlor wären auch COCl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> bzw. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Chlorierungsmittel denkbar [82]. Aber auch Phosphat- oder Carbonat-haltige Mineralien lassen sich durch eine Heißchlorierung aufschließen, nach Brugger und Greinacher [81] eigentlich alle SE-Erze. Für den Bastnäsit-Aufschluss gilt:



bzw. beim Aufschluss von SE-Phosphaten:



Das Verfahren arbeitet platzsparend, trennt bis auf die Alkali- und Erdalkalielemente alle Störelemente sauber ab und liefert vorteilhafter Weise wasserfreie SE-Chloride. Bei der modernisierten Erzaufarbeitung der Bastnäsit-Vorkommen in Mt. Pass in Kalifornien versucht man durch anschließende Elektrolyse der Salzschmelzen die Cl-Komponente umweltschonend wieder zurückzugewinnen.

Stets werden also die SE aus den Mineral-Konzentraten in Form ihrer löslichen Chloride, Sulfate oder Nitrate aus den Mineralien gewonnen und durch Änderung des pH-Wertes in Form ihrer Hydroxide, Phosphate oder Fluoride umgefällt. Durch erneutes Aufnehmen dieser Niederschläge durch Zugabe von Mineralsäuren erfolgt eine Trennung von anderen Schwermetallen, wie z. B. Ti, Zr oder Th, es sei denn, man treibt wie z. B. in hoch Nb-haltigen Mineralien diese Schwermetalle als flüchtige Chloride a priori aus dem Erz.

### 5.3 Trennung der Seltenen Erden

Zur Trennung der in den verschiedenen Aufschlussverfahren anfallenden SE-Gemische kommen verschiedene physikalische, aber auch chemische Verfahren in Betracht. Die physikalischen Verfahren basieren auf Unterschieden in der Löslichkeit, in den Temperatur- oder Verteilungskoeffizienten oder in Unterschieden der magnetischen Eigenschaften der SE-Elemente (Tab. 5.3).

Die physikalischen Eigenschaftsunterschiede der SE-Ionen sind jedoch nicht sehr ausgeprägt, sodass die entsprechende Trennoperation oft vielfach wiederholt werden muss, um brauchbare An- bzw. Abreicherungen zu erzielen. Man charakterisiert die Wirksamkeit einer solchen Trennoperation durch einen Trennfaktor β. Er ergibt sich aus der Aufteilung eines Gemisches zweier Substanzen bzw. Elemente A und B in

zwei Phasen Ph1 und Ph2 zu:

$$\beta = \frac{[cA] / [cB] (Ph1)}{[cA] / [cB] (Ph2)}$$

**Tabelle 5.3: Physikalische Trennmöglichkeiten zur Gewinnung der SE-Elemente**

Pos.	Eigenschaft	Trennverfahren	Bemerkung
1	Löslichkeit	Fällung mit Mrthyloxalat	$\beta = 1,4$ für Ho/Er-Ionen $\beta = 3 - 5$ für Dy/Y $\beta = 2,8$ für Nd/La
2	Temperaturkoeffizienten der Löslichkeiten	Kristallisation	40 000 Trennoperationen für Lu- bzw. Tm-Anreicherung
3	Verteilungskoeffizienten	Verteilung zwischen wässrigen u. organischen Phasen	$\beta = 2,04$ für Ce/La-Nitrat in Pentanon <b>technisch genutzt</b>
4	Ionenaustauschkoeffizienten	Ionenaustauschverfahren	<b>technisch genutzt</b>
5	Komplexbildungskonstanten	Komplexierung	<b>technisch genutzt</b>

Bei einem brauchbaren Trennverfahren beträgt  $\beta \neq 1$ , allein der Unterschied des Wertes  $\beta - 1$  entscheidet darüber, wie oft, im mathematischen Sinne also mit wie viel maliger Wiederholung die entsprechende Trennoperation auszuführen ist, damit die Größe  $\beta^n$  einen An- bzw. Abreicherungsfaktor von etwa  $>1000$  erreicht. Nähert sich  $\beta$  dem Wert 2, reichen dafür bereits 10 Operationen, wie z. B. bei der Trennung der Nitrationen vom Ce und La in einem Wasser-Pentanon-Gemisch (Tab. 5.2, Pos. 3). Beträgt  $\beta$  dagegen nur 1,4, wie bei einer Fällungsreaktion von Ho- und Er-Ionen mit Methyloxalat, so liegt die Anreicherung nach 10 Operationen dagegen nur bei 1:1,46 (Tab. 5.2, Pos. 1).

Das Löslichkeitsverhalten der Doppelsalze, sowohl der Alkali-SE-Sulfate als auch der Magnesium-SE-Nitrate, wurde historisch bei den Verfahren der fraktionierten Kristallisation ausgenutzt. Um die sehr selten auftretenden Elemente Tm und Lu in reiner Form zu gewinnen, benötigte man in der Vergangenheit bei diesem Trennverfahren etwa 40 000 Trennungsschritte, eine äußerst mühevoll-prozedur. Auch die fraktionierte Fällung der SE-Hydroxide mit NaOH oder Ammoniak wurden zur Trennung empfohlen. Technische Verwendung besitzen die drei nachfolgend genannten

Verfahren, die das Redoxverhalten, den Ionenaustausch bzw. die Verteilung in verschiedenen polaren Lösungsmittelgemischen zur Trennung nutzen.

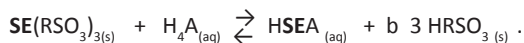
Nur wenige, in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftretende SE-Elemente, lassen sich auf chemischem Wege durch Redoxprozesse voneinander trennen. Es handelt sich dabei um jene Elemente, die außer in der dominierenden 3-wertigen Oxidationsstufe 2- oder 4-wertig auftreten können: also Ce und Tb in der 4-wertigen bzw. Sm, Eu und Yb in der 2-wertigen Form. Technische Anwendung findet das Redoxverhalten bei der Abtrennung von Ce, indem man das alkalische SE-Gemisch bei 80 bis 100°C mit Luftsauerstoff oxidiert. Bei der anschließenden Lösung in Salpetersäure bleibt das  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  unlöslich, während die anderen SE-Elemente in Lösung gehen.

Während die Fäll- bzw. Kristallisationsverfahren viele Trennoperationen zur Erlangung reiner SE-Fractionen verlangen, kann man durch Anwendung von Ionenaustausch-Reaktionen mit nur zwei Arbeitsschritten eine gleichgute bzw. bessere Ionentrennung erzielen. Dazu belädt man eine Batterie von Austauschersäulen zunächst mit Cu-Ionen. Danach erfolgt das Aufbringen eines gelösten SE-Gemisches in Form seiner Chloride oder Nitrate (Abb. 5.3, Teil A) gemäß:

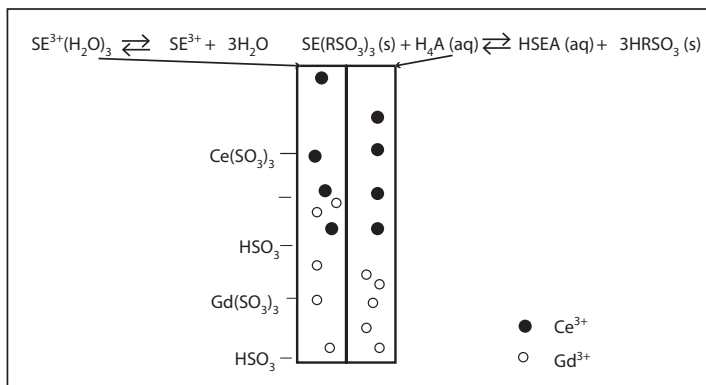


Bei den Reaktionen gehen bevorzugt jene SE mit großem Ionenradius an das Austauscherharz, also erst die  $\text{La}^{3+}$ -Ionen und am Schluss die  $\text{Lu}^{3+}$ -Ionen. Die Erklärung für dieses Verhalten lässt sich aus der Stärke der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Austauscherharz-Molekülen einerseits und den hydratisierten SE-Ionen andererseits ableiten. SE-Ionen mit kleinen Ionenradien sind, wie im Kap.3.3 gezeigt, stärker hydratisiert. Die sie umhüllenden Wassermoleküle schirmen die Ladung stärker als bei den weniger hydratisierten SE-Ionen mit großen Ionenradien ab. Deshalb werden SE-Ionen hoher Ordnungszahlen weniger stark am Austauscher-Harz elektrostatisch festgehalten als SE-Ionen kleiner Ordnungszahlen. Die Cu-Ionen moderieren den Austausch-Vorgang und zeigen beim Austritt durch ihre bläuliche Farbe bzw. deren Verschwinden den Beladungszustand der letzten Säule an. Treten keine Cu-Ionen mehr aus, erfolgt die weitere Verfeinerung der Trennung mit einem Komplexbildner HA, z. B. einer **EDTA**-Lösung (Abb. 5.3, Teil B). Für die Austauschreaktion gilt:





Die Neigung zur Komplexbildung nimmt, wiederum durch die stetige Verringerung der SE-Ionenradien bedingt, vom Lanthan zum Lutetium zu, d. h. die Lu-Ionen, die sich durch den Sorptionsvorgang bereits in den hinteren Säulen der Batterie angesammelt haben, treten als erstes aus der letzten Austauscher-Säule aus und zum Schluss das Lanthan. Das Yttrium mit seinem dem Dysprosium bzw. Holmium entsprechenden Ionenradius eluiert zwischen diesen beiden Elementen (vgl. Tab. 3.1). Nach Lederer [140] wird der Trennprozess von der Korngröße des Austauscherharzes, dem Kolonnendimensionen, der Temperatur, der Konzentration des Elutionsmittels, der SE-Konzentration und der Laufgeschwindigkeit - sie sollte etwa 0,5 [ml/min]. betragen, beeinflusst. Die Führung des Trennprozess, also die Fragestellung, wann die Fraktion einer SE-Art durch eine andere abgelöst wird, lässt sich prozessanalytisch mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgen und steuern, besitzt doch jedes SE-Element typische Absorptionsbanden (Tab.8.6 bzw. Tab. 9.5).

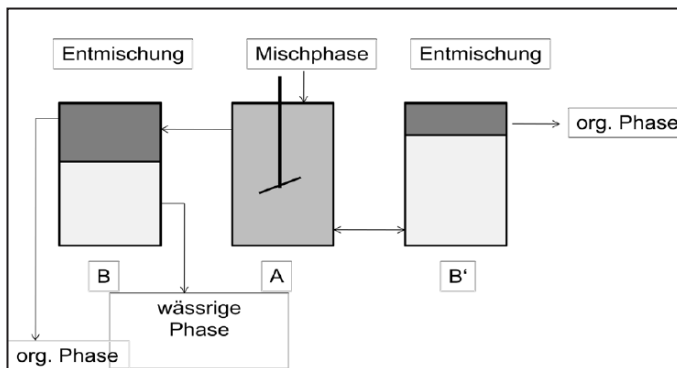


**Abbildung 5.3: Trennung der SE durch Sorption A und Komplexbildung B am Beispiel der Elemente Ce und Gd**

Ein weiteres Verfahren zur Trennung der SE stellt die Extraktion wässriger SE-Lösungen mit Alkylphosphaten in Benzinfraktionen mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C dar [26]. Dabei benutzt man u. a. Tributylphosphat.

**Tabelle 5.4: Trennfaktoren einer Flüssigkeitsextraktion für die Abtrennung von Lanthan von den übrigen SE [51] aus einer Perchloratlösung mit DEHPA**

La/SE SE:	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
$\beta$ (SE/La)	2,98	6.09	8.42	55,4	105	151	743
La/SE SE:	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
$\beta$ (SE/La)	1560	3030	5000	6840	17 000	52 500	97 800



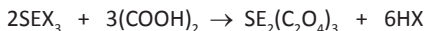
**Abbildung 5.4: Prinzip der Lösungsmittelextraktion**  
(A Mischbehälter, B und B' Absatzbehälter)

Ein weiteres Verfahren zur Trennung der SE stellt die Extraktion wässriger SE-Lösungen mit Alkylphosphaten in Benzinfraktionen in einem Siedebereich von 250 bis 350°C dar [26]. Dabei benutzt man u. a. Tributylphosphat (TBP) oder Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (DEHPA) als Komplexbildner. So bildet Tributylphosphat aus SE-Nitratlösungen Komplexe vom Typ  $SE(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ . Die Löslichkeit in TBP nimmt mit steigender Ordnungszahl der SE-Elemente zu, eine Eigenschaft, die die Trennung des SE-Gemisches ermöglicht. Ebenfalls gute Trennleistungen erzielt man aus SE-Perchloratlösungen mit DEHPA [51]. Erwartungsgemäß steigen die Trennkoeffizienten bei der Lanthanabtrennung von den übrigen SE mit steigender Ordnungszahl an (Tab. 5.4). Abb. 5.4 zeigt das Prinzip einer Flüssig-Flüssig-Extraktion. In einem Mischer (Abb. 5.4, Behälter A) werden die hydrophile und lipophile Phasen miteinander vermischt. In den Absatzbehältern trennen sich die Phasen wieder, wobei sich in der organischen Phase die SE fraktioniert anreichern. Das ganze erfolgt im Batteriebetrieb von mehreren Misch- und Absatzbehältern.

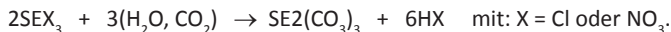
Eine wirtschaftliche Bewertung der beiden letztgenannten Trennverfahren fällt nicht leicht. Der Ionenaustausch besteht dadurch, dass man in zwei Operationsschritten sehr gute Trennergebnisse erhält, verursacht jedoch durch den Verbrauch des Komplexbildners EDTA relativ hohe Materialkosten. Lösungsmittlextraktionen arbeiten dagegen mit relativ billigen Chemikalien, gute Trennungen erfordern jedoch wiederholte Trennoperationen.

## 5.4 Metallherstellung

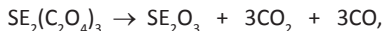
Bei den Trennverfahren gemäß Kap. 5.3 fallen die Seltenen Erden fraktionsweise in gelöster Form an. Zur Rückgewinnung der Komplexbildner fällt man zunächst diese Fraktionen alkalisch um, trennt den Komplexbildner ab und löst die SE-Oxide mit HCl oder HNO<sub>3</sub> wieder auf. Danach fällt man mit Oxalsäure bzw. durch Einleiten von Kohlendioxid als SE-Oxalate bzw. -Carbonate aus:



bzw.



Gewöhnlich zersetzt man die SE-Carbonate bzw. SE-Oxalate zu den thermisch stabileren Oxiden. Die Oxalate zerfallen zwischen 600 bis 800 [°C], die meisten oberhalb 700°C, die Carbonate zwischen 620 bis 830 [°C]:



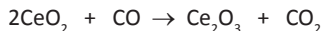
bzw.



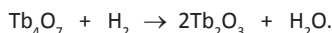
Extrem hohe Temperaturen von >1400 [°C] muss man jedoch meiden, da die Sesquioxide in unterschiedlicher Weise Sauerstoffatome abspalten. Die Neigung zur Elementbildung nimmt mit steigender Ordnungszahl gegenüber der Bildung von SE-Oxiden zu:



Nicht alle SE-Salze bilden bei der thermischen Zersetzung Sesquioxide. Sowohl die Thermolyse der Oxalate als auch die pyrohydrolytische Zersetzung der SE-Halogenide von Ce, Pr und Tb führt zu Gemischen aus 3 und 4-wertigen Oxiden (Kap. 3.2). Möchte man auch von den drei genannten SE-Elementen definierte Sesquioxide gewinnen, muss man die Oxidgemische mit einem Reduktionsmittel (H<sub>2</sub> oder CO) behandeln:

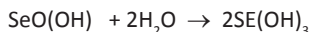
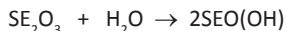


bzw.



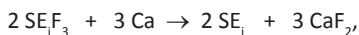
Oxide mit einer Reinheit von 95% für La bzw. 99% bis 99,999% Reinheit für alle übrigen SE werden im Handel angeboten [64]. Eine Reinheit von 99,999%, eine sogenannte 5 N-Reinheit (5-Neuner) verlangt, dass in 1 [kg] SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur 10 [mg] an Verunreinigungen enthalten sein dürfen. Eine solche Qualität eignet sich sowohl zur Herstellung von SE-dotierten Granatkristallen als auch von Leuchtstoffen (Kap. 6.2). So stellt man z. B. den ferrimagnetischen, Ho-dotierten YIG-Granat (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho) durch Zusammensintern von 3 Teilen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 5 Teilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie Spuren Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen von 1000 bis 1250 [°C] her. Der grüne Leuchtstoff der Energiesparlampen entsteht durch Zusammenschmelzen der hochreinen SE-Oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> mit NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sowie CeO<sub>2</sub> bzw. CeF<sub>4</sub> in reduzierender Atmosphäre (Tab. 6.4 bzw. 6.7). Natürlich müssen für diese Herstellungsprozesse alle eingesetzten Ausgangssubstanzen hoch rein sein.

Mit Wasser hydrolysieren die SE-Oxide stufenweise zu den Hydroxiden:



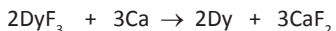
Die erste Stufe der Hydrolyse bildet bereits beim Liegen der SE-Oxide an feuchter Luft.

Benötigt man die metallischen Werkstoffe, müssen die SE-Oxide bzw. ihre Halogenverbindungen reduziert werden. Verschiedene Verfahren bieten sich hierzu an. So kann die Reduktion der SE-Verbindungen entweder mit Ca oder La bzw. durch Schmelzflusselektrolyse der SE-Halogenide erfolgen. Die Reduktion der SE-Fluoride mit dem stark reduzierend wirkenden Calcium gemäß:



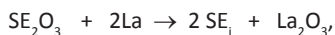
SE = Y, Ce, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Yb.

Im Falle der Reinstdarstellung von Dy (Gd) überführt man das  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) mit HF zunächst in das entsprechende Fluorid und reduziert dieses mit metallischem Calcium:



Anhaftende Ca-Reste werden anschließend durch Umschmelzen im Vakuum beseitigt.

Die Umsetzung einiger SE-Oxide mit Lanthan führt ebenfalls zu metallischen  $\text{SE}_j$  unter Bildung von Lanthanoxid:



$\text{SE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Tm}.$

Die Schmelzflusselektrolyse der Halogenverbindungen oder Halogengemische nach dem Hall-Heroult-Prozess liefert die SE-Elemente gemäß:



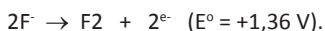
$\text{SE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Yb} \text{ und } \text{X} = \text{F}, \text{Cl}.$

Bei der Elektrolyse finden, wie am Beispiel des La gezeigt, folgende Teilprozesse statt:

an der Kathode die Reduktion der La-Ionen zu Lanthan:



und an der Anode die Oxydation der Fluorid-Ionen zum Fluor:



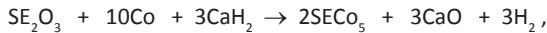
Diese Schmelzfluss-Elektrolyse erfolgt technologisch in einem Gemisch verschiedener geschmolzener Salze bei 450 [A] und 14 [V]. Solche Salzgemische dienen zur Erhöhung der Leitfähigkeit, der Erniedrigung des Schmelzpunktes und auch zur Verbesserung der Löslichkeit der einzelnen Salzkomponenten. Zur Elektrolyse benutzt man Graphitanoden bzw. Fe-Kathoden. Dabei kommen verschiedene SE-Ausgangsverbindungen zum Einsatz. Arbeitet man mit  $\text{LiF}$  und  $\text{BeF}_2$ , werden ca. 5% an  $\text{SeF}_3$  zugesetzt, arbeitet man dagegen mit  $\text{KCl}$  und  $\text{LiCl}$  sind es 5% an  $\text{SECl}_3$ . Man kann jedoch auch die SE-Oxide bzw. die Oxidchloride direkt elektrolysieren. Die Oxidchloride lassen sich durch Entwässern der hydratisierten Salzgemische gewinnen:



Meist dient  $\text{SEF}_3$  zur Erhöhung der Löslichkeit der SE-Verbindungen in den Salzschnmelzen. Benutzt man als Kathodenmaterial flüssiges Magnesium, muss dieses nach der Elektrolyse durch Destillation vom SE-Metall wieder abgetrennt werden.

## 5.5 Herstellung von Legierungen

Für die Herstellung von Co-Legierungen mit SE-Metallen bieten sich zwei Verfahren an, ein Mal die Umsetzung der SE-Oxide unter reduzierenden Bedingungen mit Cobalt:



zum Anderen das Zusammenschmelzen der SE-Oxide (z. B.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) mit Cobaltoxid in Gegenwart des starken Reduktionsmittels Calcium (Calciothermie) nach :



## 5.6 Raffination der Metalle

Nach der elektrochemischen Reduktion enthalten die SE-Metalle u. a. noch nicht-metallische Verunreinigungen. Zur Darstellung hoch reiner Metalle, auch Raffination genannt, bieten sich drei Verfahren an. Es sind:

- das Schmelzen unter Schutzgasatmosphäre im Vakuum,
- das Zonenschmelzen und
- die Destillation im Vakuum in Beisein von Wolframpulver zum Entfernen der Elemente C, O und N unter Bildung der entsprechenden Wolframverbindungen.

Bei der destillativen Reinigung überführt man die SE-Oxide mit Halogenwasserstoffverbindungen in die Halogenide:



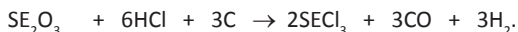
Während die reinen SE-Metalle recht hohe Siedepunkte im Bereich 1469 (Yb) < Kp < 3633 [°C] (Ce) besitzen (Tab. 9.3, Spalte 4), liegen die Siedepunkte der Halogenide bei wesentlich tieferen Temperaturen. Ähnliches gilt für die Schmelzintervalle der SE-Halogenide (Tab 9.3 und Tab. 9.11).

**Tabelle 5.5: Schmelzintervalle von SE-Halogeniden [93]**

Halogen	Schmelzintervalle in [°C]
Fluoride	977 (CeF <sub>3</sub> ) bis 1552 (ScF <sub>3</sub> )
Chlorid	588 (TbCl <sub>3</sub> ) bis 892 (LuCl <sub>3</sub> )
Bromid	664 (SmBr <sub>3</sub> ) bis 960 (LuBr <sub>3</sub> )
Iodid	738 (PrI <sub>3</sub> ) bis 1045 (LuI <sub>3</sub> )

## 5.7 Herstellung von Halogeniden der Seltenen Erden

Die Halogenide der SE bilden nicht nur die Zwischenprodukte zur Metallraffination, sondern stellen selbst bereits Finalprodukte für die Füllungen von Halogenmetall-dampflampen dar (Kap.6.2). Das Problem ihrer Darstellung als Reinststoffe für den letztgenannten Verwendungszweck besteht allerdings darin, dass bei der Umsetzung der Oxide mit den Halogenwasserstoffsäuren zunächst die SE-Halogenide in Hydrat-form gebildet werden, diese Halogenhydrate allerdings für Leuchtzwecke ungeeignet sind. Im Falle der SE-Fluoride fällt man zur Vermeidung der Hydratbildung entweder in Gegenwart von NH<sub>4</sub>F oder im Überschuss von HF. Wasserfreie SE-Chloride erhält man nach Petterson [94], wenn man die Umsetzung der Sesquioxide in Gegenwart von Kohlenstoff vornimmt, also die Wasserbildung als Nebenprodukt a priori vermeidet:



Die Umwandlungstemperaturen liegen zwischen 274 [°C] (La) bis 551 [°C] (Ce).

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung wasserfreier SE-Halogenide besteht in der Umsetzung der Oxide mit CCl<sub>4</sub>, z. B. die Herstellung des Katalysators YCl<sub>3</sub> aus seinem Sesquioxid:







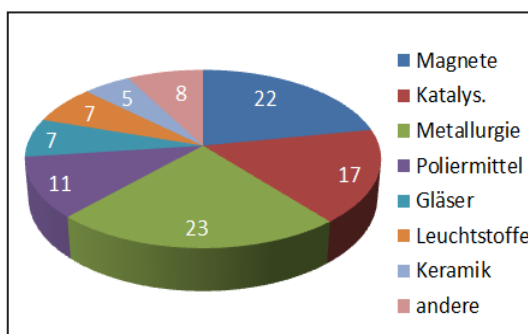
## 6. Anwendungen für Seltene Erden

### 6.1 Anwendungsprofile

95% der Seltenen Erden wurden im Jahre 2012 in 7 großen Anwendungsfeldern verarbeitet. Die restlichen 5% verteilen sich mengenmäßig auf verschiedene, aber mitunter nicht minder wichtige Applikationen (Tab. 6.1). Die leichten prozentualen Veränderungen im Verbrauch der einzelnen Branchen im Zeitraum zwischen 2006 bis 2010 ergeben sich dadurch, dass der Einsatz der SE als metallische Werkstoffe vor allem in Form von Legierungen für die Fertigung von Permanentmagneten durch den verstärkten Bau von Windkraftanlagen stetig gestiegen ist. Aber auch die Menge der SE zur Herstellung von Leuchtstoffen hat in diesem Zeitraum kontinuierlich zugenommen, wenn auch die eingesetzte Menge in dem letztgenannten Produktionszweig wesentlich geringer als bei den Legierungen ausfällt. Der Verbrauch in den anderen 5 Hauptverarbeitungszweigen hat sich im Zeitraum 2006 bis 2010 wenig verändert. 20 Jahre davor gab es nach Möller [31] nur drei große Anwendungsgebiete für die Seltenen Erden: Katalysatoren für die Erdölcrackung (31%), die Keramikherstellung (29%) und die Metallurgie (37%) sowie diverse Kleinanwendungen (3%). Der absolute Verbrauch an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  lag im Jahre 2009 bei 124 T [t/a] [19], wurde für 2012 auf etwa 189 T [t/a] prognostiziert [43], tatsächlich verbraucht wurden jedoch nur 134 T [t/a] [29]. Das sind im Vergleich zu anderen technisch wichtigen Metallen wie Al oder Cu, die jährlich mit 39 Mio. bzw. 22 Mio. [t] produziert werden, relativ bescheidene Mengen. Sie werden aber dominant in High-Tech-Produkten verwendet und fast ausschließlich von einem Land, der Volksrepublik China, auf dem Weltmarkt angeboten. 85% des chinesischen Exportes an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  verarbeiten allerdings nur drei Staaten bzw. Regionen: Japan 34 T [t], Europa 23 T [t] und die USA 20 T [t].

**Tabelle 6.1: SE Anwendungsprofile ausgesuchter Jahre**

Anwendungsgebiet	Elemente	Menge in [%]		
		2012 [43]	2010 [29]	2006 [28]
Magnete (Windräder, Hybridmotoren, Elektroantriebe)	<b>Nd, Pr, Sm, Dy, Gd, Tb</b>	22	21	19
Katalysatoren (Chemie-Industrie)	La, Ce, Nd, Pr	17	20	20
sonstige Legierungen (Stahlguss, Batterien, Zünd- steine, Brennstoffzellen, Leichtbaukonstruktionen)	Sc, Ce, La, Nd, Pr, Sm	23	18	16
Poliermittel	<b>Ce, La, Nd</b>	11	15	13
Gläser (Farb- und UV-Filter)	<b>Ce, La, Nd, Pr, Y, Er, Ho, Sm</b>	7	9	12
Leuchtstoffe (Energiesparlampen, LCS, LED)	<b>Y, Ce, La, Eu, Tb, Gd, Ho, Er, Sm, Nd, Pr, Nu</b>	7	7	7
Keramik (Stabilisatoren, Kondensatoren)	Y, La, Ce, Nd, Pr	<5	5	5
weitere Anwendungen (Spezialchemikalien, Phar- mazeutika, Diagnosemittel)	alle SE	<7	5	>7



**Abbildung 6.1: Anwendungsprofil im Jahre 2012 [32]**

Interessant ist der sprunghafte Anstieg des Verbrauches ausgesuchter SE-Elemente. Lag er bis zum Jahre 1995 um die 100 [t/a], so verhundertfachte er sich ab 2000 bei einigen SE (Tab. 6.2). Diese sehr starke Erhöhung kann dabei nicht auf die Ausweitung der bisherigen Applikationsgebiete Keramik, Glasherstellung, Poliermittel oder Katalysatoren zurückgeführt werden, sondern hat ihre Ursache im Entstehen neuer Applikationsfelder, vor allem in der Herstellung magnetischer Werkstoffe, aber auch in der Verwendung als Leuchtstoffe. Im Weiteren soll versucht werden, das Wesen der einzelnen Applikationsgebiete zu diskutieren, ein Mal um eine Strategie des späteren Recycling der Produkte zu skizzieren, zum anderen aber auch, um Möglichkeiten einer Substitution der SE-Materialien zu diskutieren.

**Tabelle 6.2: Produktion ausgesuchter SE-Elemente [t/a] [32]**

Jahr	La	Nd	Sm	Dy
1987	22	29	6	-
1990	51	171	2	-
1995	59	393	21	19
2000	275	2000	25	159
2005	1184	6980	184	62
2006	2034	7032	489	1280
Steigerungsfaktor im Berichtsintervall	92	242	81,5	>100

## 6.2 Optische Applikationen

### 6.2.1 YAG-Festkörperlaser

Bei Festkörperlasern handelt es sich um kristalline bzw. glasartig-amorphe Materialien, deren Wirtsmaterialien laseraktive Fremdionen enthalten. Seit vielen Jahren bekannt und im praktischen Einsatz sind Laserquellen auf Basis von SE-dotierten Yttrium-Aluminium-**Granat**-Einkristallen, auch **YAG**-Laser genannt (Tab. 6.3, Spalte 2). Die SE-Dotierungen betragen dabei 100 ppm, d. h. der Materialverbrauch an

**Tabelle 6.3: Auswahl SE dotierter Granate und ihre Applikationen**

Pos	Bezeichnung	Zusammensetzung	Anwendung	Wellenlänge
1	YAG ) <sup>1</sup>	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Nd}$	IR-Laser (Augenchirurgie, Dermatologie, Bronchienchirurgie, Onkologie) Ramanspektroskopie	1064 532 ) <sup>2</sup>
2	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Er}$	Laserentfernungsmesser	1500 bzw. 3000
3	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Pr}$	Emission im sichtbaren Bereich	<b>523</b>
4	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Yb}$	IR-Laser	1030
5	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Eu}$	Humanmedizin (Absorption im Gewebewasser)	2940
6	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ho o. Er}$	Humanmedizin (Mikrochirurgie)	Ho: 2088, 2171, 2362- 2377 Er: 1700, 2710, 2920
7	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Er o. Tm}$	Glasfaserverstärker (Telekommunikation)	1560
8	GSAG ) <sup>3</sup>	$\text{Gd}_3\text{Sc}_2(\text{AlO}_4)_3 : (\text{Ce, Sm})$	mehrschichtige Lasermaterialien	942

)<sup>1</sup> Yttrium-Alluminium-Granat. )<sup>2</sup> nach Frequenzverdopplung )<sup>3</sup> Gadolinium/Scandium-Aluminium-Granat.

SE ist recht gering. Lediglich das Element Yttrium benötigt man als Hauptbestandteil des Wirtsgitters in etwas größerer Menge, aber letztlich auch nur im Bereich  $< 1[t/a]$  [19]. Die für die Laser-Applikation eingesetzten SE-Elemente müssen dabei einen Reinheitsgrad von  $> 99,999\%$  aufweisen; die Wirtskristalle als Einkristalle ohne Fehlstellen sein. Beide Qualitätsanforderungen sind für Laser mit hohem Wirkungsgrad notwendig. Außer Yttrium werden noch Gadolinium und Scandium bzw. Eisen als Wirtsgitter-Elemente der Granatstrukturen verwendet. Diese Laser bezeichnet man in formaler Analogie zu den YAG-Lasern auch als GSAG- bzw. YIG-Laser (Tab. 6.3, bzw. Tab. 6.4).

Als Dotierungsmaterialien für YAG-Festkörperlaser wählt man deshalb Elemente der SE, weil ihre f-Orbitale als Laserübergänge nicht an chemischen Bindungen in den

Wirtsmolekülen (Granate) beteiligt sind und damit von den Gitterschwingungen des Trägermaterials ungestört bleiben. Die Dotierungselemente sitzen dabei auf den Gitterplätzen des Yttriums. Es dominieren die SE-Elemente Nd, Eu, Pr, Sm, Ho, Er, und Tm. Die Nennung des jeweiligen SE-Elementes nach dem Namen YAG oder YIG bedeutet, dass dieses Element die Strahlenquelle für die abgestrahlte Laseremission bildet. Es ist durchaus nicht unüblich, dass die Granatrezeptur noch geringe Mengen weiterer Elemente enthält. So besteht der YAG : Ho-Laser (Tab.6.3, Pos. 6) noch aus den Elementen Cr und Tm. Beide Elemente dienen zur Absorption bzw. für den Transfer der Primärstrahlung der Blitzlampenanregung.

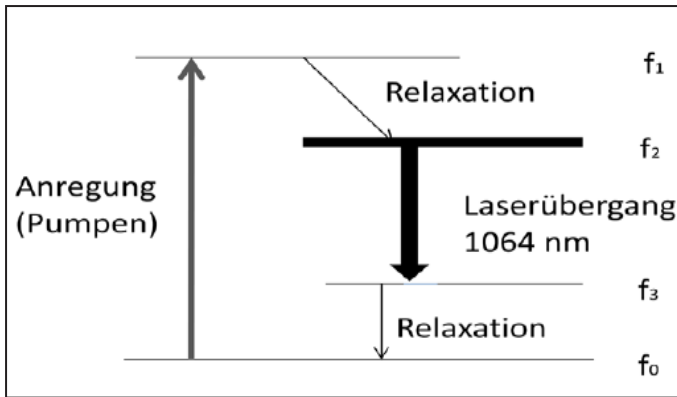


Abbildung 6.2: Energieniveau im Neodym dotierten YAG-Laser

Der Mechanismus der Elektronenübergänge zwischen den Energieniveaus im SE-Element soll am Beispiel des YAG : Nd –Lasers erläutert werden. Zunächst befinden sich alle Elektronen der  $f$ -Niveaus bei Zimmertemperaturen im Grundzustand  $f_0$ . Um eine Laser-Strahlung zu erzeugen, muss eine Besetzungsinversion des Grundniveaus durch einen Pumpvorgang gezielt so erfolgen, dass dieses Niveau stark „entvölkert“ wird, die Elektronen in ein angeregtes Niveau  $f_1$  gepumpt werden (Abb. 6.2). Aus dem angeregten, kurzlebigen Zustand  $f_1$  relaxiert das System schnell in einen **meta-stabilen**, relativ langlebigen Zustand  $f_2$ . Dieser Zustand sättigt sich unter Besetzungsinversion und kann für einen Laserübergang  $f_2 \rightarrow f_3$  genutzt werden. Beim Neodym dotierten YAG-Laser findet z. B. ein solcher Übergang im NIR mit einer Wellenlänge von 1064 [nm] statt. Die Frequenz dieser Strahlung lässt sich durch das physikalische Prinzip der **Frequenzverdopplung** zu sichtbarer, grüner Strahlung konvertieren.

Kaliumgadoliniumwolframat ( $\text{KGdW}_2\text{O}_8$ ) kann zur Laser-Frequenzverdopplung eingesetzt werden.

Nd-dotierte YAG-Laser werden zur Präzisionsverarbeitung unterschiedlicher Materialien, vor allem von Metallen beim Bohren, Schneiden oder Gravieren, eingesetzt. Besondere Bedeutung erlangte der Nd-dotierte YAG-Laser als Strahlenquelle in der **Ramanspektroskopie**. Versuchte man noch Anfang der 60-er Jahre des vergangenen Jahrhunderts durch immer größere, wassergekühlte Hg-Brenner, sogenannte Toronto-Brenner, die Intensität der Raman-Strahlung zu erhöhen, brachte der YAG-Laser den entscheidenden Durchbruch als Anregungsquelle in der Raman-Spektroskopie. Vor allem konnten nun Torsionsschwingungen im Bereich  $< 150 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  analysiert werden, die bei Anregung mit Hg-Brenner durch die Fluoreszenz der unmodulierten Streustrahlung der Hg-Erregerlinie überlagert waren. Schließlich sei noch erwähnt, dass die **NIR**-Strahlung des Nd-dotierten YAG-Lasers sich auch gut für die Übertragung von Signalen mit Glaskabeln eignet, da sie wenig Dämpfung im Glasmaterial erfährt (Kap.6.2.4). Ferner setzt man den Nd-dotierte YAG-Laser zur Behandlung gutartiger, durch das Behçet'-Syndrom verursachter Stenosis ein [148].

Der Er-dotierte YAG-Laser sendet ebenfalls Strahlung im NIR-Bereich zwischen 1500 und 3000 [nm] aus und wird mit Primärstrahlung von 980 [nm] gepumpt. Strahlung dieser Wellenlängen gilt als „augensicher“. Besondere Bedeutung kommen sowohl dem Er- als auch dem Ho-dotiertem YAG- Laser in der Mikrochirurgie zu (Tab. 6.3, Pos. 6). Beide Laser emittieren Strahlung, die in der Nähe der Wasserabsorption von 1900 [nm] liegt. Der Laserstrahl wird an der Gewebeoberfläche absorbiert. Dadurch kann man sehr feine, fast blutfreie chirurgische Schnitte ausführen. YAG-Laser unterschiedlicher SE-Dotierungen (Nd, Er, Eu oder Ho) bilden in der klinischen Endoskopie einen wesentlichen Bestandteil der minimal-invasiven Therapie.

Der Pr-dotierte YAG-Laser emittiert dagegen im sichtbaren Bereich, der Übergang bei 523 [nm] ist eine grüne Laser-Strahlung, die nicht durch Frequenzverdopplung erzeugt werden muss (Tab. 6.3, Pos. 3). Der Yb-dotierte YAG-Laser emittiert im NIR-Bereich bei 1030 [nm]. Er zeichnet sich mit einem Wirkungsgrad  $>50\%$  aus und wird mit schmalbandiger Strahlung von **Laserdioden** mit 940 [nm] gepumpt (Tab.6.3, Pos.4).

## 6.2.2 Weitere Applikationen SE-dotierter Granat-Wirtsgitter

Nicht alle SE-dotierten Granatstrukturen werden als Lasermaterialien verwendet. Es liegt auf der Hand, Granatpulver auch als Aktivatoren für Leuchtstoffe zu nutzen (Tab. 6.4, Pos. 1 und 2). Die beiden Ce-dotierten YAG- bzw. LUAG-Granatpulver werden u. a. zur Konversion von UV-Strahlung von Hg-Dampflampen eingesetzt.  $\text{Ce}^{3+}$  besitzt eine breite Absorptionsbande im Bereich  $250 \leq \lambda \leq 350$  [nm] mit hoher **Extinktion** durch den  $4f \rightarrow 5d$  –Übergang und kann damit UV-Strahlung einer Hg-Dampflampe gut absorbieren (vgl. auch Abb. 6.4).

Der Ho-dotierte YIG-Laser besteht aus einer **ferrimagnetischen** Granatstruktur hoher Transparenz (Tab. 6.4, Pos. 3). Zwei der Granatgitterplätze werden zwar durch das ferromagnetische Eisen gebildet. Sie sind jedoch durch die Sauerstoffatome isoliert und die Y-Ionen besitzen selbst kein permanentes magnetisches Moment. Der Granat emittiert im NIR-Wellenlängenbereich  $1000 < \lambda < 5000$  [nm], ist ein ferrimagnetischer Isolator, dessen Curie-Temperatur bei 550 K liegt und kann auch als magneto-optischer Speicher genutzt werden.

Substituiert man das Aluminium der Granatstruktur durch Gallium und das Yttrium durch das Gadolinium, erhält man den sogenannten Gadolinium-Gallium-Granat (GGG), eine Granatstruktur, die als **Magnetblasenspeicher** dient. Das relativ teure Gadolinium lässt sich teilweise durch Calcium (**Gd**, **Ca**)<sub>3</sub>(GaMgZr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> substituieren. Schließlich werden YAG, aber auch Fe- und Cr- substituierte Granate als Diamantimitate in der Schmuckindustrie verwendet (Tab. 6.4, Pos. 5). Sie besitzen die **Mohs-Härte** von 8,5.

**Tabelle 6.4: Applikationen SE-dotierter Granate**

Pos	Bezeichnung	Zusammensetzung	Anwendung
1	YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ce}$	Leuchtstoffaktivator
2	LUAG Lutetium-Aluminium-Granat	$\text{Lu}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ce}$	Leuchtstoffaktivator
3	YIG Yttrium-Eisen-Granat	$\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3 : \text{Ho}$	magneto-optische Speicher (Kap. 6.4)
4	GGG Gadolinium-Gallium-Granat	$\text{Gd}_3\text{Ga}_2(\text{GaO}_4)_3$	Magnetblasenspeicher (Kap. 6.4)
5	ohne	$\text{Y}_3\text{Me}_2(\text{MeO}_4)_3$ mit : Me = Al, Cr, Fe	Schmucksteine (Diamantersatz)

### 6.2.3 Aktivatoren und Sensibilisatoren in SE-dotierten Leuchtstoffen

Auf dem Gebiet der Leuchtstoffe gelten die gleichen Qualitätskriterien, was die Reinheit der Ausgangsstoffe betrifft, wie sie bereits für die Lasermaterialien beschrieben wurden. In Leuchtstoffen werden die SE sowohl in Form von Aktivatoren als auch Sensibilisatoren eingesetzt. Aber auch das Wirtsgitter selbst kann aus Elementen der SE bestehen, z. B. aus Yttriumoxid bzw. Yttriumoxidsulfid oder aus Lanthan in den Lanthanphosphaten bzw. -boraten (Tab. 6.6). Industriell werden vor allem die SE-Elemente Eu, Tb, Er, Ce und Nd als Aktivatoren verwendet; als Sensibilisatoren die SE-Elemente: Yb, Tb und Pr, aber auch Lu, Gd oder Tm.

Unter einem Aktivator versteht man einen chemischen Stoff, z. B. ein SE-Element, der bereits in geringer Konzentration (etwa 1 Mol-%) nach Einstrahlung von Energie eine **Lumineszenz**-Erscheinung hervorbringt. Ein Sensibilisator ist ein Stoff, der die Quantenausbeute, also das Verhältnis der durch Lumineszenz emittierten Photonen im Verhältnis zur Anzahl der primär absorbierten erhöht. Eine solche Steigerung der Lichtausbeute eines Leuchtstoffes kommt dadurch zustande, dass zwischen Sensibilisator und Aktivator ein Energietransfer stattfindet.

Die Wirkungsweise eines Aktivator-Sensibilisator-Paares aus den Elementen Ytterbium und Erbium in einem Wirtsgitter von  $\text{LaF}_3$  bzw.  $\text{NaLaF}_4$  (Tab. 6.6, Pos. 2) soll am Beispiel einer Konversion von IR-Strahlung in sichtbares Licht erläutert werden [53]. Im ersten Schritt gehen unter Absorption von **IR-Strahlung** die  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen vom Grundzustand in den angeregten Zustand über. Bei weiterer Einstrahlung findet eine Energieübertragung vom angeregten Yb-Sensibilisator auf das angeregte Energieniveau  $^4\text{I}$  des Erbiums-Aktivators statt. Aus diesem Energieniveau erfolgt eine Absorption von IR-Strahlung der gleichen Wellenlänge. Man nennt deshalb einen solchen Prozess auch eine 2-Photonenabsorption. Sie endet im **metastabilen** Niveau  $^4\text{F}_1$ . Von diesem Niveau relaxiert der Er-Aktivator strahlungslos in den angeregten Zustand  $^4\text{S}$ . Bei Übergängen vom  $^4\text{S}$ -Niveau in den Grundzustand luminesziert der Kristall dann mit grünem Leuchten. Eine Konversion von langwelliger IR-Strahlung zu kurzwelligem, grünem Licht hat stattgefunden. Dieser Vorgang heißt **UP-Konversion**. Er besitzt u. a. zur analytischen Visualisierung von IR-Strahlung Bedeutung.



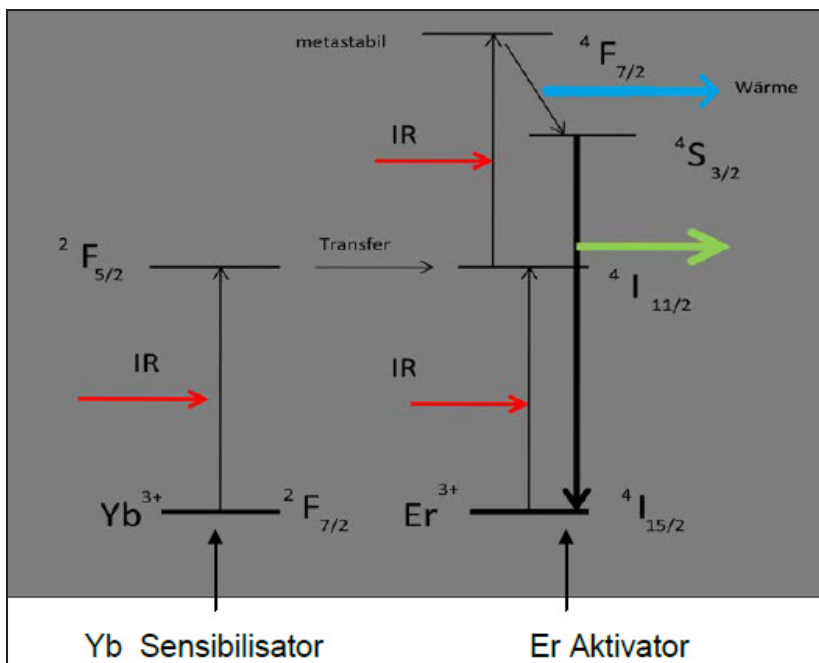


Abbildung 6. 3: Energieübergänge bei Multiphotonenanregung [51]

#### 6.2.4 IR-Indikatoren und IR-Leuchtstoffe

Die Erzeugung von IR-Strahlung durch **IR-LEDs** findet heute eine breite Anwendung, z. B. zur Datenübertragung in Glasfaserkabeln, für Fernbedienungen oder in CD-Playern. Leider kann die IR-Strahlung mit dem menschlichen Auge nicht wahrgenommen werden. Sie lässt sich aber durch sogenannte Indikationsverfahren visualisieren, eine Operation, die man bei Wartungsarbeiten und Einrichten von IR-Strahlern benötigt. Eines dieser Indikationsverfahren basiert auf dem oben erläuterten Konversionsprozess Tb/Er-dotierter Yttriumverbindungen, bei dem Strahlung von IR-LEDs im Wellenlängenbereich  $830 \leq \lambda \leq 1100$  [nm] in grünes Licht konvertiert wird. Eine andere Möglichkeit der Konvertierung ist mit dem Eu/Sm-dotierten Strontiumsulfid gegeben. Dieser Leuchtstoff luminesziert unter Absorption von IR-Strahlung orange.

**Tabelle 6.5: Auswahl von Leuchtstoffen mit UP-Konversion [61]**

Pos.	chemische Zusammen- setzung	Anregungs- bande in [nm]	Emissions- bande [nm] (Farbe)	Umwandlung in %
1	$Y_2O_2S : Er$	1500 - 1600	800-1200 (NIR)	-
2	$Y_2O_2S : Yb, Tm$	900 - 980	469 - 480 (Blau)	0.02
3	$Y_2O_2S : Er, Yb$	900 - 1070	540 - 560 (Grün)	0.2
4	$Y_2OCl : Er$	900 - 980	649 – 680 (Rot)	3.0

Damit die Lumineszenz jedoch zustande kommt, muss der Indikator zunächst mit Energie, d. h. mit sichtbarem Licht „aufgeladen“ werden. Die Kristalldotierung ist dabei nun so gewählt, dass eine spontane Lumineszenz des sichtbaren Lichtes während der Aufladephase nicht möglich ist, sondern die Energie, ähnlich der **Thermolumineszenz**, zunächst in sogenannten „Fallen“ gespeichert bleibt. Erst durch Einstrahlung von IR- Wellenlängen von  $780 \leq \lambda \leq 1300$  [nm] erfolgt das Aufleuchten der Indikatorkarte [59], die anschließend für einen weiteren Nachweis mit sichtbarer Strahlung erneut wieder aufgeladen werden muss. Andere Multiphotonen-Leuchtstoffe, die IR-Strahlung in sichtbares Licht konvertieren, sind  $(Y, Yb, Er)F_3$ ,  $NaSEF_4 : (Yb, Er)$  mit:  $SE = Y, Gd, La$  bzw.  $CdF_2YbF_3ErF_3$ . Die Stärke der Frequenzverschiebung wird dabei durch die Wahl der SE-Dotierung bestimmt (Tab. 6.5, Spalten 3 und 4).

Aber auch die Umkehrung, eine Konversion von kurz- in langwellige Strahlung, ist von technischem Interesse. Man nennt einen solchen Vorgang Down-Konversion. Der Prozess lässt sich durch die Kombination ausgesuchter SE-Elemente organisieren. Eine solche Konversion findet in den sogenannten „IR-Leuchtstoffen“ technische Verwendung. Hierbei handelt es sich um IR-Strahlenquellen, die im Bereich 750 bis 1625 [nm] ( $1,4$  bis  $0,615 \cdot 10^{-4}$  [ $cm^{-1}$ ]) emittieren. Sie besitzen gegenüber den klassischen thermischen IR-Quellen (z. B. Glühfäden oder dem Nernst-Stift Kap.6.4) durch ihre Schmalbandigkeit Vorteile. So konvertiert ein mit  $Eu^{2+}$  dotierter  $SrAl_2O_4$ -Leuchtstoff die primär zur Anregung benutzte UV-Strahlung der Wellenlänge 370 [nm] zu IR-Strahlung mit einer Wellenlänge von 882 [nm] [60]. IR-Strahlungsquellen finden in der Analytik, sowie zur Signalübertragung in Diagnostik und Therapie bzw. zur Überprüfung der Produktauthentizität Anwendung.

### 6.2.5 Leuchtstoffe im sichtbaren Spektralbereich

Zur Kategorie der Down-Konvertierungen gehört auch die grüne Lumineszenz von Tb-Ionen, die durch  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen sensibilisiert wird. Wie bereits erwähnt, besitzen die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen eine relativ breite Absorptionsbande hoher **Extinktion** im UV-Bereich 250 - 350 [nm], Tb-Ionen absorbieren im UV-Bereich dagegen etwas kurzwelliger bei 230 [nm] und können durch die Primärstrahlung des Hg-Plasmas einer Hg-Dampflampe von 253,6 [nm] nicht direkt angeregt werden. Diese Strahlung wird jedoch über die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen absorbiert und auf das Tb-Ion übertragen. Technisch nutzt man die Tb-Lumineszenz bei 544 [nm] mit dotiertem Lanthanphosphat in Leuchtstoffröhren (Tab. 6.6, Pos. 3).

Nd- und Eu- bzw. (Eu, Dy)-dotierte Calcium- oder Strontiumaluminate zeigen ein langanhaltendes Nachleuchten, eine **Phosphoreszenz** hoher Langzeitstabilität (Tab. 6.6, Pos. 4). Man nutzt diese Leuchterscheinung u. a. in **Plasma**-Bildschirmgeräten.

In Leuchtstoffröhren werden  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierte Strontiumphosphate oder Gd- bzw. Tb-dotierte Yttrium-Verbindungen für die Farben Blau, Grün und Rot eingesetzt (Tab. 6.6, Pos. 5). Ce-dotierte Lutetiumphosphate bzw. -aluminate benutzt man zur Farbgestaltung in Leuchtdioden (Tab. 6.6, Pos. 6). Die Seltenen Erden Tm, Tb, Gd, Lu und Ce dienen zum Aufbau von grün oder blau lumineszierenden **Szintillationsmonitoren** (Tab. 6.6, Pos. 7). Als Szintillator in der Röntgentechnik dient die Tb-dotierte Gd-Verbindung  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$ . Sie luminesziert grün bei  $\lambda = 545$  [nm]. Luminophore, wie z. B. das Yttriumoxidsulfid, werden u. a. auch für fälschungssichere Wertpapieren [57] oder fälschungssichere Produktkennzeichnungen [58], aber auch für selbstleuchtende Hinweisschilder hergestellt. Bei der Produktkennzeichnung ist die Aufschrift zunächst unsichtbar. Erst bei Einwirkung einer an sich für das menschliche Auge unsichtbaren UV- oder IR-Strahlung tritt, durch UP- oder Down-Konversion verursacht, eine sichtbare Lumineszenz-Strahlung auf. Wird dagegen die Lumineszenz eines Aktivators über das Leuchtstoffgitter ohne zusätzlichen Sensibilisator angeregt, wirkt eines der Wirtsgitterionen selbst als Sensibilisator. Bei den in Tabelle 6.6 aufgeführten Leuchtstoffen handelt es sich um sogenannte Einfarben-Leuchtstoffe. Ihre Anregung in Fernsehbildschirmen, Sichtgeräten oder Computererbildschirmen erfolgt mittels Kathodenstrahlen, d.h. die Leuchterscheinung basiert auf **Kathodolumineszenz**. Man kann mit solchen Leuchtstoffen je nach Dotierung und Wirtsgitter immer nur eine Farbe erzeugen. Sie wird durch einen Lumineszenz-Übergang im Aktivator hervorgerufen, z. B. das Rot aus dem Yttriumvanadat wird durch die Eu-Dotierung verursacht. Werden jedoch mehrere Farben gleichzeitig benötigt wie in Farbfernsehgeräten,

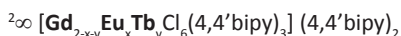
braucht man entsprechende Kombinationen von Einfarben-Leuchtstoffen, die örtlich getrennt neben- oder übereinander angeordnet werden müssen; im Fernsehbildschirm z. B. die drei Grundfarben Blau, Grün und Rot. Dazu werden die entsprechenden Leuchtstoffe in getrennten Arbeitsgängen punkt- oder strichförmig in einem Raster auf die Bildschirminnenoberfläche aufgetragen.

Enthält das Wirtsgitter zwei verschiedene Aktivatorotypen, lassen sich sogenannte Zweifarben-Lumophore konstruieren, die bei Anregung mit unterschiedlichen Energien mal das Spektrum des einen oder des anderen Aktivators abstrahlen. Zu einem solchen Zweifarben-Leuchtstoff gehört die Wolframatverbindung:



die sowohl eine rote als auch grüne Lumineszenz-Strahlung zeigt. Ein anderes Aktivatorpaar Dy/Eu emittiert die Farben Gelb und Rot. Nach Kemmler-Sack [2] zeigt ein Zweifarben-Leuchtstoff jedoch nur dann das Phänomen einer zweifarbigigen Lumineszenz, wenn die primäre Anregung zunächst in das Wirtsgitter erfolgt und dann durch einen getrennten Energietransfer sowohl in den einen als auch in den anderen Aktivator übertragen werden kann.

Mehrfarbige Lumineszenzen lassen sich auch durch Einbringen verschiedener SE-Ionen in **MOFs** erzeugen [116]. So leuchtet die MOF-Struktur



Je nach Menge von x und y in den Farben Blau, Grün, Gelb oder Rot. Ob allerdings MOFs als Leuchtstoffe Verwendung finden werden, hängt von ihrer photochemischen und thermischen Langzeitstabilität ab.

**Tabelle 6.6: Auswahl von SE-Aktivatoren in Leuchtstoffen**

P	Lumineszenz	Wirtsgitter	Dotierung/Farbe	Anwendung
1	Kathodo-) <sup>1</sup>	$Y_2O_2S$ , $ScBO_3$ , $YVO_4$ , $Y_2O_3$ (Y,Gd)BO <sub>3</sub>	Eu/Rot, Tb/Grün, Eu <sup>3+</sup> /Rot, Eu <sup>2+</sup> , Tb/Blau	Fernsehbildröhre, Sichtgeräte, Terminals, Plasmafernsehgeräte
2	Photo-	YF <sub>3</sub> NaYF <sub>4</sub>	Pr/Grün, Tm, Yb/Grün, Yb, Er/Grün	2-Photonenleuchtstoffe UP-Konverterkristalle
3	Elektro-	LaPO <sub>4</sub>	Ce, Tb/Grün	Energiesparlampen Leuchtstoffröhren
4	Phospho-	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nd, Eu Eu, Dy	Nachleuchtpigmente (Langzeitphosphore)
5	Elektro-	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl,F) Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S Ce <sup>3+</sup> MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Eu <sup>2+</sup> /Blau, Gd, Tb/Grün, Eu/Rot, Tb/Grün	Leuchtstoffröhren, Fluoreszenz- lampen, Szintillationskristalle
6	Elektro-	LuPO <sub>4</sub> , LuAlO <sub>3</sub>	Ce/Gelb	Leuchtstoffe für LED
7	Radio-	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Lu <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub>	Tb/Grün Ce	Szintillationskristalle
8	Photo-	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Eu <sup>2+</sup> /UV	Schwarzlichtlampen

<sup>1</sup> auch als CRT-Farbstoffe bezeichnet (engl. cathode ray tube: Kathodenstrahlröhre)

### 6.2.6 Energiesparleuchten

Der physikalische Sinn von Energiesparlampen besteht in der Reduzierung der beim Leuchtvorgang auch erzeugten Wärmestrahlung. Dazu muss der Leuchtvorgang vom Prinzip der thermischen (heißen) Anregung zu einer kalten, d. h. einer Lumineszenz-Anregung gewandelt werden. Bei den Leuchtstofflampen handelt es sich physikalisch um Gasentladungslampen. Bei Anlegen einer Zündspannung werden Gasatome im Innenraum eines Glashohlkörpers ionisiert und damit elektrisch leitend gemacht. Durch Zusammenstoß der durch das elektrische Feld beschleunigten Ionen erfolgt eine Stoßanregung der Gaspartikel (Hg, Ar oder Xe). Relaxieren diese Elektronen in ihr Grundniveau zurück, kommt es zur Ausstrahlung sowohl von sichtbarem Licht, als auch vor allem von UV-Strahlung. Die Oberfläche des Glasinnenkörpers enthält nun Leuchtstoffe, die den UV-Anteil in sichtbares Licht konvertieren und als **Fluoreszenzstrahlung** emittieren. Von Fluoreszenzlampen erwartet man eine

gute Farbwiedergabe und hohe Lichtausbeute. Diesen Forderungen werden die sogenannten Dreiband-Lampen gerecht. Hierbei handelt es sich um Leuchtstofflampen, die den visuellen Farbeindruck von weißem Licht (Tageslichtweiß) durch eine additive **Farbmischung** erzeugen. Sie bestehen aus drei Leuchtstoffen, die die Farben Blau, Grün und Rot emittieren können und von einer Hg-Dampf-Entladungen initiiert werden. Die Lichtemission dieser Lampen entspricht etwa der Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges, die im grünen Bereich ihr Maximum besitzt. (Abb. 6.5). Diese Leuchtstoffe bestehen aus SE-dotiertem Barium-Magnesium-Aluminat, hochdotiertem Magnesiumborat oder Eu-dotiertem Yttriumoxid (Tab. 6.7). Die Strahlung der Hg-Linie bei 254 [nm] wird dabei zu 75 bis 95% absorbiert; die Quantenausbeute beträgt für alle drei Leuchtstoffe etwa 90%.

Eine Spezialform der Gasentladungslampen stellt die **Schwarzlichtlampe** dar. Die Innenbeschichtung des Glaskörpers absorbiert den sichtbaren Lichtanteil. Außerdem findet eine Konvertierung der für Menschen gefährlichen **UV-B**-Strahlung zu **UV-A**-Strahlung mittels  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierter Borate statt (Tab. 6.6, Pos. 8, bzw. Tab. 6.8, Pos. 3). Wahrnehmbar für das menschliche Auge wird ein schwaches violettes Leuchten.



**Abbildung 6.4:** Sichtbarer Teil eines Linienspektrums einer Hg-Niederdruckentladung (nebenstehend die Signallagen der an sich unsichtbaren UV-Strahlung)

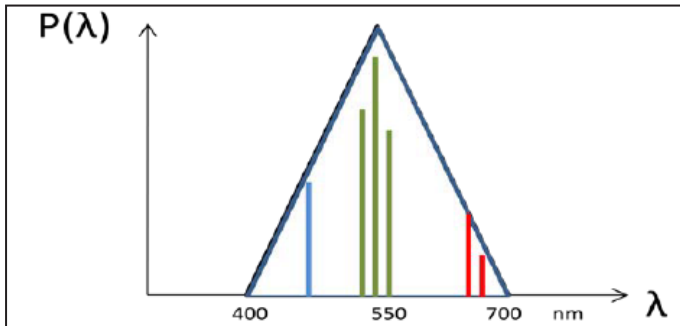


Abbildung 6.5: Empfindlichkeit des menschlichen Auges und Drei-Banden- Energiespektrum einer Leuchtstofflampe  $P(\lambda)$

Tabelle 6.7: Leistungsparameter einer Dreibanden-Leuchtstofflampe [55]

Pos.	Leuchtstoff	$\lambda_L$ in [nm]	Absorption bei 254 [nm] in %	Quantenausbeute in %
1	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$	450 (Blau)	90	90
2	$(\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	542 (Grün)	95	90
3	$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	611 (Rot)	75	90

Tabelle 6.8: Chemische Zusammensetzung und Anwendungen von SE-dotierten Leuchtstoffen [62]

Pos.	Zusammensetzung	Farbe	$\lambda$ in [nm]	Anwendung
1	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}^{3+}$	UV-B	300	medizinische Lampen
2	$\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$	UV-A	345-355	kosmetische Lampen
3	$\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$	UV-A	368	Schwarzlichtlampen
4	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$	Violett	390	Reprographik
5	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$	Blau	453	Plasmabildschirm
6	$\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	Grün	544	Deko-Lampen
7	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}$	Gelb	565	Deko-Lampen
8	$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	Rot-Orange	611	Deko-Lampen

### 6.2.7 Halogen-Metalllampen

Halogen-Metalllampen besitzen eine sehr komplexe Füllung im Innenraum des **transluzenten**, polykristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Entladungsgefäßes. Neben den SE-Verbindungen: **DyI<sub>3</sub>**, **HolI<sub>3</sub>** oder **TmI<sub>3</sub>** enthalten diese Leuchtkörper Natriumiodid und Thalliumiodid, um eine hohe Farbqualität der emittierten Strahlung zu erreichen. Über Wolframelektroden gezündet, entsteht die Leuchterscheinung nach Verdampfen und Dissoziieren der Moleküle als Gemisch verschiedener, angeregter Atome oder Molekülstrukturen (Abb. 6.6), wobei an den kalten Zonen die dissoziierten Bruchstücke wieder zu SE- Halogeniden rekombinieren.

Xenon-Lampen gehören ebenfalls zum Typ der Halogen-Metalllampen. Sie enthalten neben Xe in der Inertgasmischung u. a. auch **ScI<sub>3</sub>**, sowie **ZnI<sub>2</sub>** oder **SnCl<sub>2</sub>** und erzeugen ein quasi- kontinuierliches Spektrum guter Energieeffizienz und Farbqualität in einem Hg-freien, kalten Plasma.

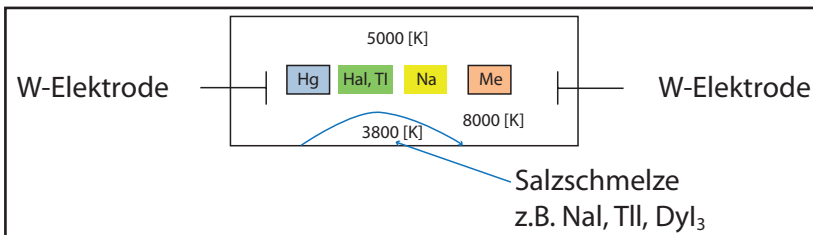
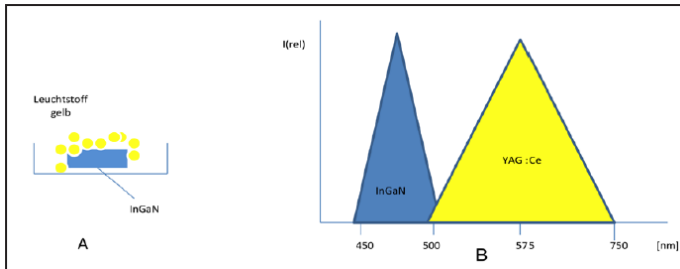


Abbildung 6.6: Prinzip einer Halogen-Metalllampe

### 6.2.8 LEDs

Bei den Leuchtdioden, **LEDs** genannt, findet eine direkte Konvertierung von elektrischem Strom in Licht statt. Es handelt sich dabei um einen p-n-Übergang, bei dem die Diode je nach Wahl des Halbleitermaterials Strahlung im Bereich vom NIR bis UV emittiert. Bei dieser Elektrolumineszenz wechseln die Elektronen auf direktem Wege vom Leitungs- in das Valenzband (vgl. Abb. 12.4). Natürlich möchte man auch bei LED- Lampen eine für das menschliche Auge angenehme weiße Lichtemission erreichen. Eine Möglichkeit besteht darin, Ce-dotierte YAG-Pulverkristalle (Tab. 6.4, Pos.1) als Schicht auf den Halbleiterkristall aufzutragen.





**Abbildung 6.7: LED-Aufbau (A) und spektrale Verteilung (B)**

Nach dem Prinzip der additiven Farbmischung kann der gelbe Farbstoff in Verbindung mit dem Blau des emittierenden LEDs z. B. aus einem InGa-N-Wirtskristall ( $450 < \lambda < 500$  [nm]) quasi weißes Licht abstrahlen. Solche Dioden werden auch als LUCO-LEDs bezeichnet (Lumineszenz-Conversion-LEDs). Das auf der Granatstruktur basierende Farbstoff-pulver besitzt eine hohe thermische und photochemische Stabilität und garantiert den LED-Lampen damit zugleich eine lange Lebensdauer. Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung weißen Lichtes besteht darin, einen Blau emittierenden (Ga, In)N-LED mit zwei verschiedenen Rot und Grün emittierenden Leuchtstoffen zu beschichten. LED-Strahler werden u. a. auch als Hintergrundstrahler in **LCD**-Monitoren eingesetzt.

### 6.2.9 Leuchtkörpervergleich

Glühlampen senden, ähnlich dem Sonnenlicht, ein kontinuierliches Spektrum aus, jedoch mit geringerer Farbtemperatur von nur 2500 [K] gegenüber 5800 [K] beim Sonnenlicht. Gasentladungslampen emittieren dagegen ein strukturiertes Spektrum, z. B. ein Linienspektrum wie in Abb. 6. 4 abgebildet. Man versucht nun durch Auswahl der Gasfüllung eine dem weißen Licht ähnliche Emission der Kaltentladungslampen zu erzielen. Bei den Drei- bzw. Fünfbanden-Lampe besitzen die Leuchtstoffröhren die entsprechende Anzahl von meist SE-haltigen Farbstoffen (Tab. 6.7), um eine weiße Leuchterscheinung durch additive Farbmischung zu erzeugen. Die Güte der Farbwiedergabe, durch den **Ra-Index** repräsentiert, erreicht fast 90%. Kleine Leuchtstoffröhren mit stab- oder ringförmiger Bauart, werden auch als Kompaktleuchtstoff- oder Energiesparlampen bezeichnet. Sie besitzen ähnlich den LEDs eine hohe Lebensdauer und eine gegenüber der Glühlampe etwa um das 5-fache höhere **Lichtausbeute**. Das Erreichen von Tageslichtqualität bei diesen Kompaktleuchtstofflampen ist aber

auch mit einem hohen technischen Aufwand und damit Herstellungskosten verbunden, sowie mit einer Verringerung der Energieeffizienz des Leuchtkörpers (Tab. 6.9, Spalte 5). Die Halogen-Metalldampflampen zeichnen sich nicht nur durch eine gute Farbwiedergabe bei langer Lebensdauer aus, sondern erzeugen auch eine hohe Lichtausbeute (Tab. 6.9, Pos. 3).

**Tabelle 6.9: Leuchtkörpervergleich [54]**

P	Prinzip	Entladung	Typ	Lichtausbeute in [lm/W]	Lebensdauer in [h]	Farbwiedergabe Ra-Index
1	Festkörper	kalt	LED Kompaktleuchtstofflampe (Energiesparlampen)	55  >45	12 000	80 - 95  80-89
2	Festkörper	warm	Glühbirne Halogenglühbirne	9 - 19  11-28	1000	>90
3	Plasma	kalt/ warm	Halogen-Metall- dampflampe	60-100	> 10000	>90
4	Plasma	warm	Na- Hochdruck- lampe Hg-Hochdruck- dampflampe	100-150  40-60	> 24000	<39  40-59
zum Vergleich						
	Plasma	warm	Sonnenlicht	-	-	100

Ihre Anwendung beschränkt sich allerdings meist auf große Strahler zur Hallen- oder Straßenbeleuchtung. Von der Lichtausbeute schneiden die Na-Dampflampen am besten ab. Sie besitzen jedoch den kleinsten Farbwiedergabe-Index von Ra < 39. Ob Leuchtstofflampe, LED oder Halogen-Metalldampflampe, alle modernen energieeffizienten Leuchtkörper kommen ohne die Seltenen Erden als Leuchtstoffe oder Metallhalogenide nicht aus.

### 6.2.10 Seltene Erden in optischen Bauelementen und Faraday-Rotatoren

Für die Informationsübertragung durch **Lichtwellenleiter** dienen u. a. Glasfaserkabel. Die Wellenlängen für die optische Datenübertragung liegen dabei im NIR-Bereich, z. B. im sogenannten C-Band-Bereich zwischen 1530 - 1560 [nm]. Die intrinsischen Dämpfungsverluste sind zwar in diesem Bereich gering. Obertöne von OH-Schwingungen sind jedoch nicht gänzlich zu vermeiden, da im Herstellungsprozess an der Glasfaseroberfläche Wasserspuren absorbiert werden können.

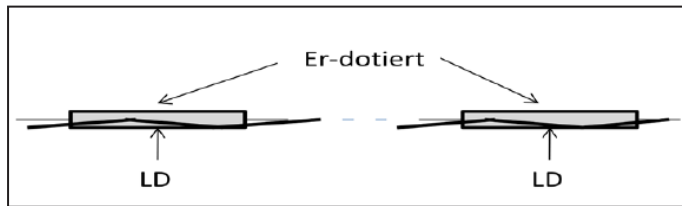


Abbildung 6.8: Übertragungsstrecke aus Lichtleitkabel und EDFAs (LD Laserdiode)

Diese Verluste muss man bei Übertragungen über längere Strecken durch optische Verstärker wieder ausgleichen. Ein optischer Verstärker arbeitet ähnlich wie ein Laser, jedoch ohne optischen Resonator. Neben dem Halbleiterlaserverstärker und dem Ramanverstärker ist der Er-dotierte Faserverstärker (**EDFA**) hierfür typisch. Auf einer Länge von ca. 50 [m] (Tab. 6.6) wird der Er-dotierte Faserabschnitt mit Hilfe eines Halbleiterlasers optisch gepumpt, wobei die Pumpwellenlänge 980 oder 1480 [nm] beträgt (Abb. 6.8).

Tabelle 6.10 : Dioden-Materialien in Wellenleitern [63]

Material	Länge in [m]	$\lambda$ in [nm] (gepumpt)	$\lambda$ in [nm] (Lumineszenz)
$\text{LiNO}_3 : \text{Er}$	52	1480	1563
$\text{GGG} : \text{Yb}$	5	941	1025
$\text{YAG} : \text{Nd}$	6	807	1064
Glas/ $\text{SiO} (\text{Er}, \text{Yb})$	36 bzw. 45	980	1563

Der Wellenlängenbereich des EDFA-Verstärkers von 1530 bis 1625 [nm] entspricht bei der Signalübertragung einer **Bandbreite** im GHz-Bereich. Als Dioden werden Er- oder Yb-dotierte Wirtskristalle aus  $\text{LiNO}_3$ , Glas/Quarz oder Granat eingesetzt (Tab. 6. 10). Für eine flächendeckende Einführung schneller Internetanbindungen bildet die Informationsübertragung mittels Glasfasern die technische Voraussetzung, stellt mithin eine Zukunftstechnologie dar, die ohne SE nicht vorstellbar wäre.

Ein anderer Typ optischer Bauelemente sind die **Faraday-Rotatoren** bzw. Isolatoren. Hierbei handelt es sich um optische Geräte, die linear polarisiertes Licht unter Einfluss eines starken Magnetfeldes um einen bestimmten Betrag drehen. Befindet sich der Faraday-Rotator zwischen  $45^\circ$  versetzt angeordneten Polarisationsfiltern, kann es zur Auslöschung der Strahlung kommen. Das SE-Element **Tb** in Form von Terbium-Gallium-Granat  $\text{Tb}_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (TGG) zeichnet sich gegenüber **Tb**-dotierten Glasfasern durch eine doppelt so hohe **Verdet**-Konstante, geringere optische Verluste und einer größeren Wärmeleitfähigkeit aus. Im Bereich des sichtbaren Lichtes und des NIR verwendet man deshalb die TGG als optische Isolatoren, bei Wellenlängen über 1100 [nm] dagegen YIG-Kristalle. Um den optischen Weg unter Magnetfeldeinwirkung auf einige Zentimeter zu beschränken, werden starke Magnetfelder aus Nd-Fe-B-Permanentmagneten eingesetzt.

### 6.2.11 Seltene Erden zur Glasherstellung und als Poliermittel

Im Jahre 2011 entfielen etwa  $15 \cdot 10^3$  [t] der SE auf die Produktion von Glaspoliermittel und  $12 \cdot 10^3$  [t] auf die Herstellung von Glasadditiven [32]. Die SE-Materialien werden dabei für folgende Produktionsschritte genutzt:

- die Entfärbung des Glases,
- die bewusste Einfärbung von Gläsern,
- das Polieren von Glasoberflächen
- sowie die Zumischung von  $\text{La}_2\text{O}_3$  für Gläser mit hohem Brechungsindex und hoher Klarheit [35].

Bei der Glasherstellung werden über die eingesetzte Rohstoffkomponente Quarz sowohl  $\text{Fe}^{2+}$ - als auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in die Schmelze eingeschleppt und färben diese blau-grünlich bzw. gelb-braun an. Dabei ist der Farbeffekt der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen etwa 10 Mal größer als jener der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Durch Zugabe von  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen in Form von  $\text{CeO}_2$  werden die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen aus der Schmelze durch Oxidation entfernt:



Da die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen nur im UV-, aber nicht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selbst absorbieren, wird die Glasschmelze entfärbt. Durch eine weitere Zugabe einer Blaukomponente, entweder von Kobalt oder Neodym kann die schwache Gelbstichigkeit der verbleibenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen kaschiert werden. Die Eigenschaft vom  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen, im UV-Bereich Strahlung zu absorbieren, wird nicht nur für UV-Schutzbrillen, sondern auch für gläserne Verpackungsmaterialien genutzt. Nahrungsmittel in Ce-haltigen Gläsern verpackt, sind vor UV-Zersetzung geschützt. Ce dient ferner in Halogendampflampen als UV-Cut.

**Tabelle 6.11: Seltene Erden zur Glascolorierung**

Element	Er	Ho	Nd	Pr	Nd und Pr Se und Nd	Ti und Ce
<b>Farbe</b>			blau		violett	
Komplementärfarbe zur Eigenabsorption (vgl. Tab. 9.5)	pink	blau	weinrot	gelb	gelbgrün	gelb

SE, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren, lassen sich natürlich auch zur bewussten Färbung der Glasschmelze einsetzen (Tab. 6.11). Die Kombination der Elemente Nd und Pr liefert in Brillengläsern den violett bis gelblichen Farbton des Neophanglases. Aber auch die Filtergläser für Glasmacherschutzbrillen zur Absorption der Strahlung der gelben Na-Linie, die thermisch beim Glasblasen von Natronglas angeregt wird, bestehen aus dieser Elementkombination.

Erbium absorbiert im NIR-Bereich bei 1500 [nm]. Man setzt deshalb  $\text{Er}_2\text{O}_3$  als Wärmeschutzfilter für spezielle Schutzbrillen in der Stahl- bzw. Glasindustrie ein. Ferner ist  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , aber auch  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  als IR-Filter in Wärmeschutzverglasungen enthalten. Besondere Bedeutung kommt dem Element Erbium aber als Dotierungsmaterial von Glas oder Quarzglas für Glasfaserkabel zu (Kap.6.2.4).

$\text{CeO}_2$  mit einer Körnung von 0,5 bis 1,5 [ $\mu\text{m}$ ] in Wasser aufgeschlämmt wird zum Schleifen von Glasoberflächen benutzt. Der Polierprozess besteht dabei sowohl im mechanischen Abrieb, als auch in einer chemischen Reaktion zwischen den hochreaktiven Glasparkeln an der Oberfläche und den Wassermolekülen. Der Gehalt an Cerdioxid in der **Slurry** beträgt zwischen 60 bis 99,5%. Zunehmend werden  $\text{ZrO}_2$  und

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wegen Lieferengpässen, aber auch aus Kostengründen bei der  $\text{CeO}_2$ -Beschaffung als alternative Poliermittel getestet. Üblich sind auch verschiedene Metalloxmischungen als Kornschleifkörper. So beschreibt u. a. Skale [69] Mischungen, die nur noch 5% an SE-Oxiden enthalten

**Tabelle 6.12: Poliermittel**

Zusammensetzung	Verwendung
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Polierrot)	zum Über- und Nachpolieren
$\text{TiO}_2$	hohe Oberflächengüte
$\text{ZrO}_2$	Brillenoptik (stark greifend)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Metallpolituren
$\text{CeO}_2$	universell für Feinoptik einsetzbar

## 6.3 Seltene Erden als Legierungsbestandteile

### 6.3.1 Legierungen für nichtmagnetische Anwendungen

Eine der ersten technischen Nutzungen von SE war die Herstellung von sogenanntem Cermischmetall, auch Auer-Metall genannt, für das der österreichische Chemiker und Entdecker CARL AUER VON WELSBACH im Jahre 1903 ein Patent erhielt. Diese SE-Fe-Mg-Legierung nutzt die pyrophoren Eigenschaften der SE und dient seit dieser Zeit zur Herstellung von Zündsteinen. Die prozentuale Verteilung der SE ergibt sich aus der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Bei Verwendung von Monazit-sand besteht das Zündsteingemisch z. B. aus ca. 45 - 52% Ce, 20 - 27 % La, 15 – 18% Nd und 1 – 3% der anderen SE-Elemente. Geringfügige Abweichungen wirken sich wegen der Ähnlichkeit der Elemente auf das pyrophore Verhalten nicht aus.

Legierungen von Cer mit Eisen werden ferner in der Pyrotechnik und in der Stahlproduktion als Desoxidationsmittel verwendet (Tab. 6.13, Pos 1). Generell verbessern SE-Zusätze in Fe-Cu-Al-Legierungen die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, speziell in niedrig legierten Stählen deren Biegefestigkeit und Korrosionsbeständigkeit [36].

Die SE-Elemente Pr, Nd, Yb, Y und Sc werden als Legierungskomponenten vor allem mit Mg für hochfeste Materialien eingesetzt (Tab. 6.13, Pos. 2 bis 7). Das Pr und Nd

legiert man mit Mg. Solche Legierungen werden im Flugzeug- und Fahrzeugbau verwendet. Das Ytterbium setzt man in kleinen Mengen zur Kornfeinung rostfreier Edelstähle zu.

**Tabelle 6.13: Legierungen mit SE nach Elementen geordnet**

P	Element	Zusammensetzung	Verwendung	Bemerkung
1	Ce	Ce 98, Fe 1, Mg < 1 Ce-Nd-Legierung Ce < 50	Zündsteine, Pyrotechnik, Schmelzzusatz (für Fe, Cu, Al-Legierungen)	Cer-Mischmetall (Auermetall)  Cer-Eisen (Desoxdationsmittel, Verbesserung mechanischer Eigenschaften, u.a. Biegefestigkeit)
2	Pr	Pr-Mg-Legierung	Flugzeugmotoren	hochfeste Materialien
3	Nd	Mg-Nd –Legierung  Nd25	Maschinen-, Fahrzeug- und Flugzeugbau	hohe Materialfestigkeit bei niedriger Masse
4	Gd	Gd in Fe-Cr-Legierungen		Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit
5	Yb	Yb-Fe-Legierung	Edelstahlzusatz	Festigkeitserhöhung
6	Sc	Al-Sc- oder Al-Li-Sc-Legierung	Sc-Additiv	Erhöhung der Zugfestigkeit
7	Y	Mg-, Al-, Ti-, Zr-, Cr- Mo-Legierungen	Y-Additiv	Verbesserung mechanischer
8	Y	Ni-Y-Legierung	Zündkerzen	für erhöhte Beanspruchung
9	La	La-Ti-Legierung	chirurgische Instrumente	gute Sterilisationsfähigkeit

Scandium zeichnet sich als Metall durch seine hohe Temperaturbeständigkeit sowie sehr geringe Dichte aus (Tab.9.3). Es wirkt in Legierungen Gefüge stabilisierend und korngrößenfeinend. Bekannt ist sein Zusatz in einer Al-Li-Legierung als Bauteil russischer Kampfflugzeuge sowie als Al-Sc-Legierung in Rohrprofilen für leichtgewichtige Fahrradrahmen. zur Erhöhung der Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeit wird bei geringer Dosierung von Sc zwar um bis zu 20% erhöht, die Gefahr von eventuellen Ermüdungsbrüchen steigt jedoch. Eine Legierung aus Y und Ni verwendet man als Elektrodenmaterial für Zündkerzen. Dieses Material zeichnet sich durch seine wesentlich

höhere Standzeit gegenüber herkömmlichen Ni-Elektroden oder Zündkerzen aus Ni-Fe-Cr-Legierungen aus.

### 6.3.2 Permanentmagnete aus Seltenen Erden

Ferromagnetische SE-Magnete bestehen aus Legierungen mit den Übergangsmetal-  
len Fe, Co und Ni. Als Legierungsbestandteile der SE-Metalle kommen die Elemente  
mit einer hohen Anzahl von ungepaarten f-Elektronen zum Einsatz. Es sind die Ele-  
mente Nd, Sm, Pr, Dy, Tb. Die Permanentmagnete solcher SE-Legierungen zeichnen  
sich u. a. durch sehr hohe **Remanenzen** bzw. **Koerzitivfeldstärken** aus. Herausragen-  
de Eigenschaft von Nd-Fe-B-Magnetlegierungen ist ihre sehr hohe magnetische Ener-  
giedichte  $(BH)_{\max}$  von 200 bis 440 [kJ/m³], von **Sm**-Co-Legierungen die relativ hohe  
Einsatztemperatur (Tab. 6.14, Spalte 2).

In solchen SE-haltigen Magnet-Legierungen findet dabei eine Wechselwirkung zwi-  
schen den magnetischen Momenten der 3d-Elektronen der genannten drei Über-  
gangsmetalle und den Momenten der 4f-Elektronen der SE-Metalle statt. Allein  
das aus dem Elektronenspin resultierende magnetische Moment der SE-Elemente  
Nd und Sm beträgt jeweils  $S = 7/2$ , ist also sehr groß. Beide SE-Elemente bilden die  
wichtigsten Legierungskomponenten für Co- bzw. Fe-Permanentmagnete. Basis für  
diesen starken Ferromagnetismus ist die Ausprägung von sogenannten Weisschen  
Bezirken, eine Kollektiveigenschaft der atomistischen magnetischen Momente be-  
nachbarter Atome. Sie richten sich in eine gemeinsame Richtung aus und bilden die  
Grundlage für starke Permanentmagnete.

**Tabelle 6.14. Ferromagnetische Legierungen mit SE-Metallen [10]**

Legierung	Curie-Tem- peratur in [K]	Remanenz in [T]	Koerzitiv- feldstärke in[kA/m]	Verwendung
<b>Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B</b> : Dy	583 - 673	1,0 - 1,4	750 - 2000	Wind- & Wasserkraftanlagen
<b>SmCo<sub>5</sub></b>	993	0,9 - 1,1	600 - 2000	(Stereokopfhörer)
<b>Sm<sub>2</sub>(Co-Fe- Cu-Zr)<sub>17</sub></b>	1073	1,1 - 1,15	450 - 1300	schwer entmag
<b>(Sm<sub>0,4</sub>Pr<sub>0,6</sub>)Co<sub>5</sub></b>		1,05	1200	
zum Vergleich				
Alnico (Al-Ni-Co)	973 - 1133	0,6 - 1,4	60 - 275	



Die außergewöhnlich hohen Koerzitivfeldstärken dieser Materialien resultieren vor allem aus der **magnetischen Anisotropie** einiger SE, wie z. B. des Dysprosiums in kristallinen Verbindungen. Eine solche SE-Legierung, in eine bestimmten Richtung magnetisiert, wehrt sich von einem Magnetfeld in anderer Richtung überprägt zu werden. Eigenes hohes magnetisches Moment der SE, der bereits erwähnte Abschirmungseffekt der Elektronen in der 5. Schale auf die 4f-Elektronen der SE (Kap. 3.3) und die magnetische Anisotropie verleihen SE-haltigen ferromagnetischen SE-Legierungen diese außergewöhnlichen Materialeigenschaften (Tab. 6.14, Spalte 4) und machen sie für den Bau von Permanentmagneten so attraktiv. Besonders varietätenreich sind dabei die Nd-Fe-B-Legierungen für Hartmagnete:

- **(Nd-Dy)** FeB,
- **(Nd-Pr)** FeB,
- **Nd** (Fe-Co)B und
- **Pr** (Fe-Co)B.

Nd-Fe-B-Magnete zeichnen sich von allen Permanentmagneten durch das mit 200 bis 440 [kJ/m<sup>3</sup>] höchste (BH)-Produkt, also die höchste magnetische Energiedichte aus.

Leistungsstarke Nd-Permanentmagnete werden in Zukunft in getriebelosen Windkraftanlagen, also Windgeneratoren mit Direktantrieb, dominieren. Solche Anlagen bieten gegenüber den bisher mit Getriebe arbeitenden Windturbinen einige Vorteile. Sie erlauben eine Gewichtsreduktion, sind durch den Wegfall der Getriebeteile weniger störanfällig, ihre Getriebeölung und Getriebeölwechsel entfallen. Das sind Vorteile, die vor allem bei Offshore-Anlagen gefragt sind, zumal eine Leistungserhöhung bisheriger Windturbinen über 6 [MW] Leistung aus statischen Gründen kaum möglich erscheint. Gefragt sind deshalb in Zukunft getriebelos arbeitende Langsamläufer, bei denen sich der Rotor berührungslos in einem selbstregelnden Magnetlager, dem **Luftspalt** des Generators, millimetergenau bewegen kann. Dadurch reduziert sich das Gewicht eines 10 MW-Generators auf nur 7 [t]. 7, 5 MW-Anlagen herkömmlicher Bauart würden dagegen nach Strauß 220 [t] schwer sein [120]. Allerdings benötigt man für derartige Luftspaltlagerungen außergewöhnlich starke Permanentmagnete und die beachtliche Menge von mehr als 1[t] Nd pro Windkraftanlage. Im Umkehrschluss gedacht ist es einfach nicht vorstellbar, die thermisch und kerntechnisch erzeugte Energiemenge durch Tausende von Offshore-Anlagen herkömmlicher Bauart ersetzen zu wollen. Allein ein Ölwechsel auf einer Windkraftanlage in der Deutschen Bucht bei Windstärken zwischen 5 – 8 in etwa 100 m Höhe dürfte für das Wartungspersonal kaum ausführbar sein, letztlich zu gewaltigen Wartungsaufwand und damit

entsprechend hohen Energiekosten führen. Gerade die Offshore-Anlagen verlangen die Luftspalt gelagerten Generatoren und damit Nd-Permanentmagnete.

Zur Zeit arbeiten 14 % der Windkraftanlagen bereits getriebelos; im Jahre 2020 sollen es 55% sein. Die im Jahre 2012 weltweit installierte Leistung von Windkraftanlagen ist in Tab. 6.15 dargestellt und zeigt die klare Dominanz der VR China, dem weltweit führenden Hersteller von SE-Metallen. Zweifelsohne stellt eine Stromerzeugung mittels leistungsstarker SE-Permanentmagnete das Rückgrat einer zukunftsorientierten Energiewirtschaft dar.

Reine  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Werkstoffe verfügen allerdings nur über eine relativ geringe Temperaturbeständigkeit von 353 [K] (80 [°C]). Deshalb werden diesen Legierungen die SE-Elemente: **Dy**, **Tb**, und **Ho** noch zusätzlich zulegiert, was eine Erhöhung der Temperaturbeständigkeit auf 200 [°C] bewirkt. Tb-dotierte  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Magnete besitzen eine besonders hohe Koerzitivfeldstärke.

**Tabelle 6.15: Installierte Leistung an Windkraftanlage [32]**

Land	installierte Leistung in [MW] (2009)	weltweite Leistungsanteile in %
VR China	7	48
USA	1 200	8
Indien	1 200	8
Bundesrepublik Deutschland	660 ) <sup>1</sup>	4
Italien, Spanien, Frankreich	je ca. 450	je 3
Rest	3 790	23

)<sup>1</sup> [114] wurden in 22 500 Anlagen 2012 bereits 30 [GW] erzeugt und damit 10% des Nettostromverbrauches.

Hochleistungsmagnete aus  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierungen sind nur in feinkristallinen Strukturen schwer entmagnetisierbar, nicht dagegen in grobkristallinen. Deshalb stellt man die Magnetmaterialien nach speziellen Verfahren her [67]. Im ersten Schritt erfolgt das Zusammenschmelzen der Legierungsbestandteile entweder

- schmelzmetallurgisch mit einer Fe-B und einer Nd-Fe-Legierung
- oder calciothermisch durch Umsetzung von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  mit Fe und B.

Dabei werden Kristallite mit einer Teilchengröße von 200 [µm] gebildet, die durch weitere Arbeitsschritte, wie:

- Mahlen,
- Aufmagnetisieren beim Pressen des Pulvers mit > 1600 [kA/m],
- Sintern bei 1100 [°C] für  $\text{SmCo}_5$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  bzw. bei 1200 [°C] für  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
- und mehrstündiges Tempern bei 900 bis 400 [°C]

zu den endgültigen Permanentmagneten geformt werden.

Durch ein beim Pressvorgang angelegtes starkes äußeres Magnetfeld richten sich die Kristalle anisotrop aus. Zur Minimierung von unerwünschten **Remanenz**verlusten und hoher Temperaturbeständigkeit (Erhöhung der **Curiepunkt**-Temperatur) werden die SE-Elemente **Dy**, **Tb**, oder **Ho** in Form ihrer Legierungen mit Al, Cu, Co, Fe oder Ag bei einer weiteren Wärmebehandlung bei >500°C im Vakuum oder einer Ar-Atmosphäre auf die Oberfläche aufgebracht und diffundieren an den Korngrenzen in die gesinterten Magnetlegierungen ein [73].

Schließlich erhalten die Nd-Fe-B-Magnete als Korrosionsschutz eine 10 bis 25 [µm] dicke Schutzschicht, die aus Epoxidharzen oder Metallen wie Ni, Cu, Sn, aber auch Au bestehen kann [102]. Natürlich hat diese Schicht keinen Einfluss auf das magnetische Verhalten, wohl aber auf das spätere Recycling (Kap.7.2.1)

Allgemein werden Nd-haltige Magnete wegen ihrer Stärke sowohl in großen Generatoren oder Elektromotoren eingesetzt, der Hauptanteil von etwa 57% jedoch in miniaturisierter Form in Schwingspulenmotoren als sogenannte **HDD** verwendet.

Die **Yb**-Co-Fe-Mn-Legierung besitzt unter allen magnetischen Werkstoffen für Dauermagnete die höchste Energiedichte, stellt aber wegen zu hoher Herstellungskosten im Moment kein Handelsprodukt dar.

### 6.3.3 Magnetische Kühlung

Im Bereich von Zimmertemperaturen liegt die thermische Energie des Wärmebades über der Wechselwirkungsenergie der magnetischen Momente. Das System verhält sich deshalb völlig ungeordnet, besitzt eine hohe Entropie. Diese Entropie  $S$  ist durch den Gesamtdrehimpuls  $J$  der atomistischen Teilchen gegeben:  $S = R \ln (2J + 1)$ , wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Wirkt auf dieses System ein Magnetfeld  $B$  ein, erfolgt eine Ordnung des magnetischen Systems unter Verringerung der Entropie.

Dabei wird eine entsprechende Wärmemenge  $Q$  freigesetzt:  $Q = T[S(0, T) - S(B, T)]$ . Führt man diese Wärmemenge aus dem System ab und stellt das Magnetfeld danach ab, muss die Entropie wieder ansteigen. Erfolgt dieser Prozess aber adiabatisch, d. h. ohne Energieaufnahme von außen, kühlt sich das System ab. Durch Wiederholen dieser beiden Teilschritte von Magnetisierung und Entmagnetisierung kann das Magnetsystem schrittweise abgekühlt werden. Große Werte des Gesamtdrehimpulses  $J$  sind durch einige SE-Elemente gegeben, u. a. durch das Element Gadolinium.

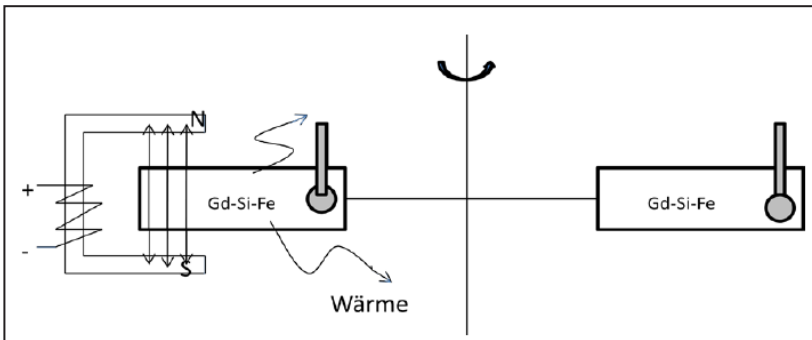


Abbildung 6. 9: Prinzip der magnetischen Kühlung

Beim Gadolinium liegt außerdem die Curie-Temperatur nahe der Zimmertemperatur. Sie beträgt 289 [K], also +16 [°C] und entspricht damit der Anwendungstemperatur für Kühlgeräte, die auf der Basis der adiabatischen Magnetisierung arbeiten. Neben **La-Fe-Si-** oder **Mn-Fe-Legierungen** besitzt eine **Gd-Si-Ge-Legierung** einen hohen magnetokalorischen Effekt und eine gegenüber der heute dominierenden Technologie der Kompressionsgeräte um eine 50% höhere Energieeffizienz. Dennoch stellt allein der Betrag der Magnetisierungsänderung noch nicht das entscheidende Kriterium für die technische Brauchbarkeit solcher Legierungen dar. Vielmehr muss der Vorgang der Entmagnetisierung schnell, also ohne lange **Hysterese** verlaufen, wenn die adiabatische Kühlung wirkungsvoll arbeiten soll. Die obenerwähnte Gd-Legierung erfüllt die Zusatzforderung einer unterdrückten Hysterese erst, wenn sie mit ca. 1% Fe zusätzlich legiert wird. Leider ist die Zudosierung von Fe zur genannten Gd-Legierung mit einer Verringerung des magnetokalorischen Effektes verbunden. Kühlgeräte auf der Grundlage des magnetokalorischen Effektes besitzen gegenüber konventionellen Aggregaten einige Vorteile. Sie benötigen keine Kühlmittel mit toxischen, brennbaren oder explosiven Nebeneigenschaften und arbeiten geräuschlos. Die ersten

Geräte wurden im Jahre 2012 in den Handel gebracht und in die Energieeffizienzklasse A+++, die höchste und bisher noch nicht vergebene Klasse, eingeordnet.

### 6.3.4 Magnetooptische Aufzeichnungsmaterialien

Einige SE-Elemente besitzen in Form dünner amorpher Metallfilme (Tab.6.16, Spalte 2) günstige magnetooptische Eigenschaften und werden zur Datenspeicherung u. a. in **MO**- oder **Minidisk**-Speichern eingesetzt. Die Informationswiedergabe erfolgt auf der Basis des **Kerr**- bzw. **Faraday-Effektes**. Beim Auslesen mit Laserstrahlung kommt es dabei an der SE-metallhaltigen Reflexionsschicht zur Änderung des Polarisationswinkels  $\Theta$  des Laserlichtes.

Eine Magnetisierungsumkehr für den Löschvorgang oder für Schreibprozesse wird durch einen thermomagnetischen Prozess bewirkt, indem eine Lichtquelle bei gleichzeitiger Einwirkung eines Magnetfeldes eine lokale Erwärmung verursacht. Deshalb darf die Curie-Temperatur dieser Schichten nicht sehr hoch sein. Sie liegt für die Fe-Tb-Co-Legierung bei nur 185 [°C].

**Tabelle 6.16: Kenngrößen magnetooptischer SE-Dünnschichtbelegungen [56]**

Pos.	Schichtmaterial	Polarisationswinkel $\Theta_F$ ) <sup>1</sup> in [°]	Polarisationswinkel $\Theta_K$ ) <sup>1</sup> in [°]	Curie-Temperatur in [K]
1	<b>Gd-Co</b>	1,8	0,33	400
2	<b>Gd-Fe</b>	1,8	0,38	480
3	<b>Tb-Fe</b>	1,3	0,3	420
4	<b>Gd-Tb-Fe</b>	1	0,3	460
5	<b>Gd-Tb-Fe-Co</b>	1,9	0,36	580
6	Fe- <b>Tb-Co</b>			185

)<sup>1</sup> Änderung des Polarisationswinkels im Faraday- bzw. Kerr-Effekt (MOKE)

Ein besonders schneller Informationsaustausch soll zukünftig durch gekoppelte Doppelschichten realisiert werden, wobei als Schichtmaterial **Tb-Fe**, **Dy-Fe**, **Tb-Fe-Co** oder **Dy-Fe-Co** für die Schreibschicht sowie **Gd-Fe**, **Gd-Fe-Co** und **Tb-Fe-Co** für die Leseschicht Verwendung findet [68]. Beim heutigen Stand der Technik erreicht man bei schnellen Festplatten Zugriffszeiten von etwa 3 [ms]. Die Ausrichtung magnetischer Domänen über externe Magnetfelder der Schreib- und Leseköpfe kann mit einer solchen Technologie jedoch nicht wesentlich schneller gestaltet werden. Eine andere

Strategie bietet daher die Magnetisierung der Ferritspeicher-Domänen mit linear polarisiertem Laser-Licht nach dem Faraday-Effekt [70]. Linear polarisierte Laserstrahlung, z. B. eines Titan-Saphir-Lasers mit einer Wellenlänge von 800 [nm] (NIR-Strahlung), vermag reversibel die Magnetisierung von Gd-Fe-Co-SpeicherDomänen zu ändern und das bei einer außergewöhnlich kurzen Impulsdauer von nur 40 [fs]. Je nach Orientierung des zirkular polarisierten Laserimpulses richtet sich die Magnetisierung entsprechend den digitalen Speicherwerten „0“ oder „1“ aus.

MP3-Player, MD-Recorder und i-Pads verfügen über solche Minidisk als Speicherelemente, d. h. die hier interessanten SE-Elemente **Tb** und **Gd** werden in zwar hochverdünnter Form, aber in Zukunft in immer größer werdenden Gerätestückzahlen und damit höheren SE-Mengen gebraucht.

### 6.3.5 Magnetoresistive Werkstoffe aus Seltenen Erden

In ferromagnetisch-antiferromagnetisch gekoppelten dünnen Schichten beobachtet man Magnetfeld abhängige elektrische Widerstände. Die maximale Widerstandsänderung  $\Delta R/R$  kann dabei 3 bis 4% betragen. Der Effekt heißt dann AMR (anisotropic mmagnetoresistance). Zu den Werkstoffen mit hohem Magnetowiderstand, auch als GMR (giant mmagnetoresistance) bezeichnet, gehören neben vielen Fe- und Co-Legierungen u. a. die beiden Fe-Legierungen mit Gadolinium und Terbium (Fe-**Gd** und Fe-**Tb**). Solche GMR-Sensoren zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Magnetfeldsensoren durch eine sehr hohe Empfindlichkeit, einen niedrigen Leistungsverbrauch und gute Temperaturstabilität aus. Aber auch die in Tab. 6.18, Pos. 4 aufgeführten Kristallstrukturen vom Perowskit-Gittertyp zeigen hohe magnetoresistive Effekte. Magnetoresistive Sensoren werden u. a. eingesetzt für:

- magnetische Speicher mit Speicherdichten von  $10^5$  [MB/inch<sup>2</sup>],
- Drehzahlmesser z. B. für großer Baumaschinen oder Transportfahrzeuge,
- hochauflösende Magnetkopfkonstruktionen als Leseköpfe oder
- Positionssensoren.

### 6.3.6 Materialien aus Seltenen Erden mit Joule-Magnetostriktion

Unter Magnetostriktion versteht man die Deformation (ferro)magnetischer Stoffe unter Einwirkung magnetischer Felder. Dabei kann u. a. ein Körper bei konstantem Volumen eine elastische Längenänderung erfahren. Ursache dieser Verformung ist die

Spin-Bahn-Kopplung. Die Feldstärke abhängige Längsdehnung parallel zur Feldrichtung des einwirkenden Magnetfeldes lässt sich durch die Konstante  $\lambda_{||}$  beschreiben:

$$\lambda_{||} = \Delta l / l_0.$$

Erwartungsgemäß treten bei SE-Elementen mit ungepaarten f-Elektronen relativ große Werte für die magnetostriktive Konstante  $\lambda_{||}$  auf (Tab. 6.17).

Anwendung findet die Magnetostraktion bei Magnetblasenspeichern, zur Ultraschallerzeugung und bei magnetoelastischen Sensoren zur Zug- und Druckkraftmessung.

**Tabelle 6.17: Magnetostriktive SE-Materialien**

Material	$\lambda_{  } \cdot 10^{-6}$	Curie-Temperatur in [°C]
TbFe <sub>2</sub>	1753	424
Tb <sub>0,2</sub> Dy <sub>0,7</sub> Fe <sub>2</sub>	1620	380
SmFe <sub>2</sub>	-1560	403
zum Vergleich		
Fe	-14	760

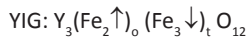
## 6.4 Keramische Werkstoffe aus Seltenen Erden

Ein nicht geringer Anteil an SE-Elementen [32], etwa 5% des Gesamtaufkommens, das waren im Jahre 2011 ca.  $7 \cdot 10^3$  [t], verarbeitet man zu keramischen Massen. Bei den daraus hergestellten Produkten nutzt man - abgesehen von den schwach SE-dotierten Granatstrukturen - jedoch meist nicht die elementspezifischen Eigenschaften der SE, sondern das Verhalten in polykristallinen Mischoxiden mechanisch hoch belastbare Verbunde und damit besonders bruchzähe Keramiken zu bilden.

Kleinere Mengen an SE-Elementen finden in verschiedenen oxydischen Werkstoffen natürlich auch wegen ihrer einzigartigen magnetischen Eigenschaften Anwendung. Hierzu gehören u. a. die im Weiteren vorgestellten Ferrite.

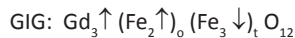
#### 6.4.1 Aufbau von Ferriten aus Seltenen Erden

Zu den keramischen Werkstoffen aus SE-Oxiden gehören die bereits erwähnten **Ferrite** mit Granatstruktur (Tab. 6.4, Pos. 3). Der Ferrimagnetismus lässt sich nach NE'EL durch sogenannte Untergitterplätze der Kristallstrukturen erklären. D. h. die durch die O-Atome isolierten magnetischen Kationen erfahren durch die Spin-Orbital-Gitterkopplung in tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung, auch A- und B-Plätze genannt, eine unterschiedliche Ausrichtung. SE-haltige Ferrite mit Granatstruktur sind  $\text{SE}_2\text{O}_3 \cdot 5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit SE = **Y, Gd, Dy** oder **Sm**. Ein solcher Fe-haltiger Granat wird YIG-genannt. Die magnetischen Momente der Fe-Ionen auf den Tetraederplätzen (t) stehen antiparallel zu den Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen (o):

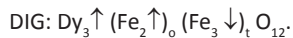


Da beide Magnetisierungen von unterschiedlicher Stärke sind, existiert eine Netto-Spontanmagnetisierung.

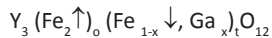
Durch Austausch des unmagnetischen Yttriums durch magnetische SE-Elemente wie z. B. Gd oder Dy entstehen parallele Kopplungen zwischen den magnetischen Momenten dieser Austausch-Ionen mit den Fe-Ionen in oktaedrischer Koordination. Diese neuen Granatstrukturen heißen GIG bzw. DIG und besitzen den Aufbau:



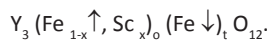
bzw.:



Tauscht man einige Fe-Ionen auf tetraedrischen Plätzen gegen unmagnetische Ionen aus, führt das zu einer Erniedrigung der Magnetisierung; umgekehrt zu einer Erhöhung, wenn die Fe-Ionen in oktaedrischer Umgebung gegen unmagnetische Ionen substituiert werden:



bzw.



Im Falle des YIG-Ferrites (Tab. 6.18, Position 1) verliert der Werkstoff seine Magnetisierung erst bei einer relativ hohen Curie-Temperatur von 550 [K] (277 [°C]). Ferrite sind als keramische Werkstoffe elektrisch nicht leitend, eine Eigenschaft, die man



u. a. für weichmagnetische Anwendungen in Spulenkernen zur Unterdrückung von Wirbelströmen nutzt.

**Tabelle 6.18: Strukturen SE-haltiger, weichmagnetischer Ferrite**

P	Kristalltyp	Strukturen	Applikation
1	Granat (YIG)	$M_3Fe_5O_{12}$ $M = Y^{3+}, Sm^{3+}$	magnetooptische Datenspeicher
2	Granat	$(Gd_xY_{3-x})Al_5Fe_{5-7}O_{12}$ mit Spuren In- und Os-Oxid dotiert	Mikrowellentechnik 1 - 3 GHz-Bereich
3	Granat	$Gd_3Ga_5O_{12}$	wiederbeschreibbare Kompaktdisk
4	Perowskit	$SE_{1-x}A_xMnO_3$ $A = Ca^{2+}, Sr^{2+}$ und $Mn = Mn^{3+}, Mn^{4+}$ $SE = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}$	magnetoresistive Materialien
5	Orthoferrite	$Sm_{0,6}Tb_{0,4}FeO_3$ $DyFeO_3, LaFeO_3$	Magnetblasenspeicher, Sensormaterialien
6	amorphe Materialien	Gd-Co, Gd-Co-Mo	Magnetblasenspeicher

<sup>1</sup> für alle in der dritten Spalte aufgeführten Strukturen existieren natürlich auch genügend Beispiele ohne SE-Elemente, die jedoch nicht Gegenstand des vorliegenden Buches sind.

Von den oxydisch-weichmagnetischen Ferriten fordert man neben einer geringen Koerzitivfeldstärke von  $H_c < 0,4$  [A/cm] eine hohe **Sättigungsmagnetisierung** von  $>400$  [mT] und Curie-Temperaturen  $> 150$  [°C] sowie hohe Anfangspermeabilitäten [56]. Diese Forderungen können nur bei sehr enger Korngrößenverteilung des Ferritmaterials erreicht werden.

Die Anwendungsgebiete weichmagnetischer Ferrite sind u. a.:

- Transformatoren und Drosseln der Leistungselektronik,
- Mikrowellenbauteile der drahtlosen Nachrichtentechnik (Tab. 6.18, Pos. 1 und 2),
- Sensoren in Automotiv-Kontroll- und Überwachungssystemen,
- Magnetköpfe hoher Verschleißfestigkeit sowie
- Speicherbaugruppen in der Informationstechnik (Tab. 6.18, Pos.3).

SE-haltige Ferrite vom Perowskitgittertyp (Tab. 6.18, Pos. 4) dienen zur Herstellung **magnetoresistiver** Materialien, wie Sensoren als Drehzahlmesser z. B. für große Baumaschinen oder Transportfahrzeuge.

Schließlich sei noch ein weiteres Applikationsfeld für Ferrite, die **Magnetblasenspeicher**, erwähnt. Als Magnetblasen bezeichnet man zylinderförmige magnetische Domänen auf dünnen Schichten, die durch eine entsprechend große magnetische Anisotropie senkrecht zur Schichtebene zustande kommen. Der Durchmesser dieser Blasen beträgt etwa  $1[\mu\text{m}]$ . Dabei erreichen amorphe Materialien (Tab. 6.18, Pos.5 bzw. 6) gegenüber Materialien mit Granatstruktur höhere Werte in der **Sättigungsmagnetisierung**.

#### 6.4.2 Ferrite für Mikrowellentechnik aus Seltenen Erden

Ein Applikationsschwerpunkt weichmagnetischer, SE-haltiger Ferrite liegt in der Mikrowellentechnik, speziell von Bauelementen für die drahtlose Nachrichtentechnik im GHz-Bereich des **elektromagnetischen Spektrums**. Es handelt sich bei diesen Ferriten um Granatwerkstoffe, vorzugsweise mit den SE-Elementen **Y**, **Sm** und **Gd** (Tab. 6.18 bzw. 6.19). Aber auch recht komplex zusammengesetzte Granatstrukturen wie z. B.  $(\text{Gd}_x \text{Y}_{3-x}) \text{Al}_2\text{Fe}_{5-y} \text{O}_{12}$ , dotiert mit geringen Mengen an Indium- bzw. Osmiumoxid, kommen zum Einsatz.

**Tabelle 6.19: Parameter von Ferriten in der Mikrowellentechnik [56]**

Pos	Material	Koerzitivfeldstärke in [A/cm]	Feldstärke in [A/cm]	Curie-Temperatur in [K]
1	Y-Gd-Granat	3,42	2728	160
2	Y-Granat	2,4	2624	196
zum Vergleich				
3	Ni/Al-Spinell	0,8	2064	300

Ferrite absorbieren Mikrowellen-Strahlung gut. Deshalb benutzt man sie u.a. auch als Tarnanstriche in der Militärtechnik, um eine Ortung durch Radarstrahlen zu erschweren. Sie werden aber auch zur Abdichtung des Garraumes im Türbereich von Mikrowellenöfen verwendet.

### 6.4.3 Keramische Massen für elektrische Applikationen

Der Einsatz keramischer Massen als **Dielektrikum** für Kondensatoren lässt sich historisch auf die Herstellung von Isolatoren zurückführen. Waren es zunächst Keramiken aus  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit bescheidenen Dielektrizitätszahlen von  $4 < k < 9$ , so werden heute Spezialkeramiken aus den Oxiden von Zr, Hf, Ta oder Ti eingesetzt, die 10 bis 100-fach höhere k-Werte besitzen, also den Bau von Kondensatoren mit einer wesentlich höheren elektrischen Kapazität erlauben. Neu ist die Entwicklung von Kondensatormaterialien auf Basis von Oxiden der Seltenen Erden vom **La**, **Y**, **Dy**, **Nd** oder **Pr** (Tab. 6.20).

Vielschichtkondensatoren aus SE-dotierten  $\text{BaTiO}_3$  mit Spannungsfestigkeiten von 10 bis 100 [kV] im Kapazitätsbereich von 0,5 bis 100 [pF] erlauben eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften wie Speicherkapazität oder Verringerung der elektrischen Verluste durch Wärmeumwandlung bei elektronischen Bauteilen. Ein (**La**, **Sr**) Ni-Oxid mit hoher Dielektrizitätskonstante wird als Hochleistungs-Kondensator-Material verwendet.

**Tabelle 6.20: Permittivitätszahlen ausgesuchter Keramikmaterialien [87]**

Verbindung	k-Wert	Verbindung	k-Wert	Verbindung	k-Wert
$\text{SiO}_2$	3,9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	9	$\text{HfO}_2$	16-40
$\text{ZrO}_2$	29	$\text{TiO}_2$	60-95	$\text{SrTiO}_3$	50-200
$\text{La}_2\text{O}_3$	27	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	31	$\text{Ba TiO}_3 : \text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$	> 30

### 6.4.4 Seltene Erden in technischen Keramiken und die $\lambda$ -Sonde

Eine reine Y-Keramik ist bis 2200°C temperaturbeständig und wird deshalb als Tiegelmateriale für Metallschmelzen genutzt. Mitunter werden Tiegelmateriale aus herkömmlicher **Keramik**, Graphit oder Stahl auch nur mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  überschichtet. Zu diesem Yttrium-Oxid-Coating (YOC) verwendet man hochreines, 99,99% Y-Oxid, um in die reduktiven Metallschmelzen z. B. vom Ti, Cr, Hf oder Nb möglichst keine Fremdionen einzutragen. Dabei besitzt die  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Schicht im Vergleich zu anderen Beschichtungen den Vorteil, dass sie sich auch gegenüber dem Reduktionsmittel Kohlenstoff völlig inert verhält.

Breite Verwendung als hochfeste und temperaturbeständige Werkstoffe finden  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramiken. Eigentlich besitzt bereits das reine Zirkonoxid schon das Eigenschaftsbild hoher thermischer Belastbarkeit und mechanischer Festigkeit. Das  $\text{ZrO}_2$  kommt je nach Temperatur des Wärmebades in drei Modifikationen vor: bei Zimmertemperaturen in der monoklinen, bei 1170 [°C] in der tetragonalen und bei 2370 [°C] in der kubischen Kristallmodifikation. Die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallform während des Abkühlungsprozesses, auch als t/m-Umwandlung bezeichnet, ist mit einer ca. 3 - 5 %-igen Volumenvergrößerung verbunden, einem Vorgang, der zu Spannungen und schließlich zu Rissbildungen des Materials führen kann. Mischt man jedoch etwa 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zum  $\text{ZrO}_2$ , erfolgt eine Teilstabilisierung. Man erhält eine sogenannte psz- $\text{ZrO}_2$ -Keramik (partially stabilized zircona), auch als YSZ-Keramik bezeichnet (Y stabilized zircona), sehr hoher mechanischer Festigkeit, die zugleich eine hohe thermische Beständigkeit aufweist und als Mechanokeramik oder Biokeramik gefragt ist. Entsprechend werden diese keramischen Materialien für prothetische Zwecke eingesetzt. So benutzt man z. B. für Hüftgelenkprothesen einen 3 bis 5 %-igen Zusatz von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zum  $\text{ZrO}_2$  und erzielt damit eine sehr gut Bruchfestigkeit [147].

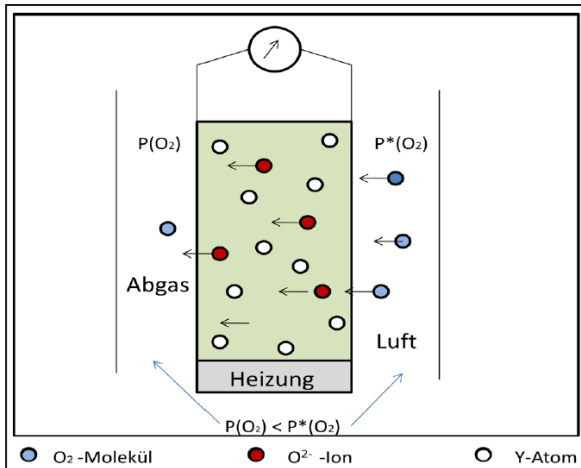
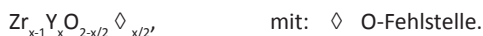


Abbildung 6.10 : Funktionsprinzip der λ-Sode

Aber auch als Zahnersatz für Wurzelstifte finden YSZ-Keramiken Anwendung [92]. Ferner werden solche Keramiken als bruchfeste Feststoffelektrolyte oder als Schneid-

Schleif- oder Konstruktionskeramiken genutzt. Mitunter stabilisiert man das  $\text{ZrO}_2$ -Gefüge auch mit dem SE-Element **Tb** und verwendet das Material zum Bau von Hochtemperaturbrennstoffzellen. Aber auch andere Metalloxyde wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  oder  $\text{CeO}_2$  bilden mit  $\text{ZrO}_2$  polykristalline, oxidische Werkstoffe hoher Festigkeit. Zwei spezielle Anwendungen dieser Zr-Y-Oxid-Gemisch-Keramiken gehen auf WALTER NERNST zurück. Zum einen der nach ihm benannte Nernst-Stift, zum anderen seine Beobachtung, dass das obengenannte Zirkon-Yttrium-Oxidgemisch bei höheren Temperaturen für Sauerstoffionen elektrisch leitend wird. Beim „Nernst-Stift“ handelt es sich um eine Hochtemperatur-Keramik ( $1900^\circ\text{C}$ ) zur Erzeugung breitbandiger IR-Strahlung, die u. a. als Strahlenquelle für IR-Spektrometer eingesetzt wird.

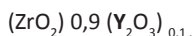
Die Wanderung von Sauerstoffionen in beheizten Zirkon-Yttrium-Oxidgemischen lässt sich auf der Basis von Sauerstoffdefektstellen im Gitter erklären. Das  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -dotierte  $\text{ZrO}_2$  besitzt die Kristallstruktur vom  $\text{CaF}_2$ -Typ, wobei jedoch nicht alle Gitterplätze mit O-Atomen besetzt sind:



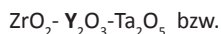
Die Zr-Y-Oxid-Keramik findet als Abgassensor im Auto in Form der sogenannten  $\lambda$ -Sonde Anwendung. Die  $\lambda$ -Sonde misst im Abgasstrom von Ottomotoren den Restsauerstoffgehalt, um den Kraftstoffverbrauch optimal zu regeln ( $\lambda = 1$ ).

Der Sensor besteht aus der bereits erwähnten YSZ-Keramik, doch nutzt man bei dieser Applikation nicht nur die enorme Festigkeit des Oxidgemisches, sondern auch dessen temperaturabhängige Leitfähigkeit. Keramiken aus reinem  $\text{ZrO}_2$  leiten zwar bei  $650^\circ\text{C}$  auch schon Sauerstoff als  $\text{O}_2^-$ -Ion. Diese Ionen diffundieren vom Ort hoher Konzentration (Luft) zum Ort niedriger Konzentration (Abgase) durch eine geheizte  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Membran. Dabei baut sich eine Spannung von 200 bis 800 [mV] auf. Durch die Y-Dotierung kann die Sonde energiesparend mit wesentlich geringerer Heizspannung bei nur  $300^\circ\text{C}$  betrieben werden.

Eine weitere Verwendung Y-dotierter  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken ist mit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gegeben. Die Brennstoffzelle stellt einen umweltfreundlichen Wandler von chemischer in elektrische Energie dar. Dabei findet die Umsetzung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser statt:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung der Oxide beim Brennstoffzellenmaterial [118] ist folgende:



bzw. bei komplexeren Gemischen:



In den genannten Rezepturen stabilisieren die dem Zirkonoxid zugemischten **SE**-Metalloxide die nur bei hohen Temperaturen stabile tetragonale Kristallstruktur des  $\text{ZrO}_2$  [97]. Durch diese Metalloxid-Keramikschicht wandern, wie bei der  $\lambda$ -Sonde beschrieben, die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die Oxidschicht wirkt dabei also als Feststoffelektrolyt. Die Zellspannung ergibt sich aus den unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken rechts und links der Keramikwand (Abb. 6.10). Bei Zelltemperaturen von  $800^\circ\text{C}$  werden relativ hohe Stromdichten erreicht. Die Zellspannung ergibt sich gemäß der Nernstschen Gleichung allein aus dem Partialdruckunterschied des Sauerstoffs zu:

$$E = E_0 - RT/nF \ln[p^*(\text{O}_2) / p(\text{O}_2)]$$

mit R Gaskonstante, T Zelltemperatur, F Faradaykonstante, n Zahl der ausgetauschten Elektronen.

Ferner werden die SE-Elemente **La**, **Y** oder **Ce** mit Ni, Co, Cr oder Zn legiert als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen eingesetzt [96].

#### 6.4.5 Seltene Erden für Keramik- und Emaillefarben

Pigmente aus Elementoxiden besitzen gegenüber organischen Farbstoffen den Vorteil, dass sie sich beim Brennprozess thermisch stabil verhalten. Wie bereits erwähnt (Kap. 5.4), liegen die Zersetzungstemperaturen der SE-Oxide mit  $> 1400\text{ }^\circ\text{C}$  über den Temperaturen des Glasurbrandes.

**Tabelle 6.21: Anorganische Pigmente für Emailen und Keramikglasuren**

Farbe	Element	Farbe	Element	Farbe	Element
Rosa	Cr, Sn	Blau	Co, <b>Pr</b>	Grau	Fe
Gelb	<b>Pr</b> , <b>Ho</b> , In	Grün	Cr, ( <b>Pr</b> )	Orange (Emaille)	<b>Ce</b>

Die SE-Elemente **Ce, Eu, Nd, Gd, Ho, Er, Sm** werden als Pigmente genutzt, vor allem das **Pr** in Form des Sesquioxides  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  als gelbe Keramikglasur bzw. Emaille-Farbe. Sie ist wesentlich temperaturbeständiger als entsprechende Pigmentoxide aus V, Zr, oder Sn [88]. Bei dem **Pr**-Gelb handelt es sich um ein mit  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  dotiertes Zirkonsilikat. Die Emaille-Farbe Orange besteht aus  $\text{CeS}_2$  (C. I. Pigment Orange 78). Sie ist zwar brillant, aber nicht dauerhaft beständig. Die SE zur Pigmentierung werden nicht nur in Form ihrer Oxide oder Sulfide, sondern auch als Sulfat, Oxalate, Acetate oder Chloride eingesetzt (vgl. auch Tab. 6.24).

## 6.5 Seltene Erden als Katalysatoren

Zwischen 17 und 20% aller erzeugten SE werden als Katalysatoren in der Chemischen Industrie bzw. als Abgaskatalysatoren gebraucht, davon die Hauptmenge als Abgaskatalysatoren (Tab. 6.22).

**Tabelle 6.22: SE als Katalysatoren für chemische Prozesse**

Pos.	SE	Prozess	Bemerkung
1	Ce, La, Nd	FCC) <sup>1</sup> beim Erdöl	
2	La Pr, Nd bzw. SE-Gemisch	Polymerisation SBR) <sup>2</sup> -Kautschuk	Erhöhung des 1,4 cis-Anteils
3	Yb	Alkylierungsreaktionen	als $\text{YbCl}_3$
4	Sm	Dehydrierung aliphatischer Alkohole	
5	Ce, La, Nd	Abgaskatalysator für Verbrennungsmotoren	mit 3% Steigerung pro Jahr

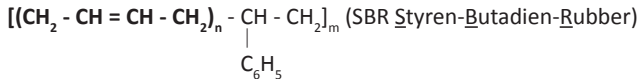
<sup>1</sup> Fluid Catalytic Cracking <sup>2</sup> m Styrene-Butadien-Rubber

### 6.5.1 Katalysatoren aus Seltenen Erden in der Chemischen Industrie

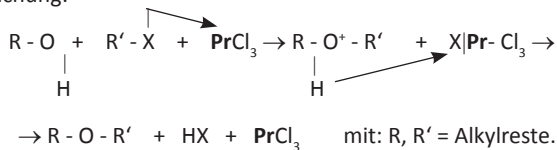
Das katalytische Cracken von hochsiedenden Erdölprodukten erfolgt entweder mit Wasserstoff als Hydrocracking oder durch den Fluid Catalytic Cracking Prozess (FCC). Letzterer ist wirtschaftlich günstiger, da die relativ teure Herstellung von  $\text{H}_2$  vermieden werden kann. Als Katalysatoren beim FCC-Prozess dienen Zeolithe hoher Porosität

und Abriebfestigkeit, deren aktive Zentren an den Al-Ionen sauer sind. Ein Teil dieser sauren Zentren ist durch Elemente der SE substituiert und erhöht die „Standfestigkeit“ des Katalysators (Tab. 6.22, Pos. 1).

Den 1,4 - cis-Butadien - Anteil im SBR- Kautschuk:



kann man durch den Einsatz von **La**, **Pr**, **Nd** oder einem SE-Gemisch, in dem jedoch mindestens 10% der drei genannten SE-Elemente enthalten sein müssen, erhöhen [124]. Die SE kommen dabei als Alkholate, Carboxylate oder Diketonkomplexe zum Einsatz (Tab. 6.22, Pos. 2). Die katalytische Wirkung der SE bei verschiedenen chemischen Prozessen beruht auf ihren nicht aufgefüllten Elektronenschalen. Dabei wirken sie bei Alkylierungsreaktionen als **Lewis-Säuren**, (Tab. 6.22, Pos 3), z. B. katalysiert das **PrCl<sub>3</sub>** die Verätherungsreaktion von Alkanolen gemäß angegebener Reaktionsgleichung:



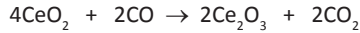
Samarium-Sesquioxid dient als Katalysator bei der Dehydrierung acyclischer aliphatischer Alkohole zu Aldehyden. Das eingesetzte **Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** wird dabei durch thermische Zersetzung der Carbonate oder durch Luftoxydation bei 150°C gewonnen (Tab. 6.22, Pos. 4).

### 6.5.2 Drei-Wege-Katalysatoren für Verbrennungsmotoren

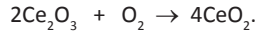
Aus dem Abgasstrom von Otto-Motoren werden mittels Drei-Wege-Katalysatoren Schadstoffgase eliminiert (**Abgaskatalyse**). Voraussetzung für eine optimale Abgasbehandlung bei Ottomotoren ist die ständige Kontrolle des Sauerstoff-Restgehaltes im Abgasstrom durch die bereits erwähnte λ-Sonde. Für eine optimale Verbrennung, die mit λ = 1 gekennzeichnet ist, muss beim Verbrennen von Superbenzin mit der Oktanzahl 95 ein stöchiometrisches Verhältnis von 14,7 Gramm Luft pro 1 Gramm Kraftstoff und bei Normalbenzin mit der Oktanzahl 91 14,8 Gramm Luft vorgelegt werden. Die Katalysatoren, Elemente der Pt-Gruppe (Pt, Pd und Rh) befinden sich auf einem wabenförmigen Trägerkörper sehr großer Oberfläche (50 – 200 [m<sup>2</sup>/g] aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die



thermische Stabilität dieses  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird durch **La**- oder **Ce**-Oxide erhöht. Das Cer dient außerdem in Form eines  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Oxidgemisches als Sauerstoffregulator. Im sogenannten „fetten“ Betrieb des Drei-Wege-Katalysators oxidiert das Cerdioxid das Kohlenmonoxid zum Dioxid:



und bei  $\text{O}_2$ -Überschuss erfolgt die Rückoxidation des 3-wertigen Cers zu 4-wertigem:



In Dieselfahrzeugen wirken die Ceroxide auf größere organische Partikel crackend und oxidierend. Weitere SE-Elemente werden in Dieselfahrzeugen zur „Rauchgasentstickung“, also zur Entfernung der  $\text{NO}_x$ -Verbindungen eingesetzt. Hierzu verwendet man sogenannte **SCR-Katalysatoren** des Types  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  bzw. Eisen-**SE**-Vanadate:

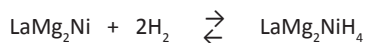


Immerhin entfielen im Jahre 2012 etwa 9 T [t] der SE-Produktion allein auf die Herstellung von Autoabgas-Katalysatoren, im Jahre 2014 soll dieser Bedarf auf 12,2 T [t] ansteigen [121].

## 6.6 Energiespeicher aus Seltenen Erden

### 6.6.1 Wasserstoffspeicher

Eine weitere Anwendung besteht darin, dass SE-Ni-Legierungen zur Speicherung von Wasserstoff geeignet sind. So können Nickel-Legierungen mit den Elementen Cer oder Lanthan (**Ce**, **La**) $\text{Ni}_5$  wesentlich größere Mengen an Wasserstoff speichern als Gasflaschen gleichen Volumens. Die Wasserstoffspeicherung von Lanthan-Legierungen lässt sich daraus erklären, dass die SE-Elemente mit 1,1 bis 1,27 sehr geringe Elektronegativitätswerte aufweisen;  $\text{LaH}_3$  also salzartige Hydride bildet. Eine Legierung aus La, Mg und Ni kann Wasserstoff sicherer als bisher bekannte Reservoirs aufnehmen oder abgeben, weil sie bei Zimmertemperaturen und nicht bei erhöhten Temperaturen arbeitet:



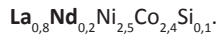
Die Wasserstoffaufnahme des Metallschwamms ist mit einer Eigenschaftsänderung des Legierungsmaterials verbunden. Ist das Material vor der Aufnahme von Wasserstoff elektrisch leitend, stellt der Schwamm nach der H<sub>2</sub>-Aufnahme einen elektrischen Nichtleiter dar. Diese Eigenschaftsänderung lässt sich auch für die Wasserstoffanalytik in Form eines H<sub>2</sub>-Sensors nutzen [66].

**Tabelle 6.23: SE-Legierungen als H<sub>2</sub>-Energiespeicher**

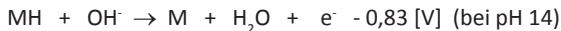
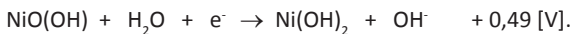
SE-Elemente	Legierung	Bemerkung
Ce/La	SENi <sub>5</sub>	(mit Er dotiert)
La	LaMg <sub>2</sub> Ni	auch als H <sub>2</sub> -Sensor genutzt

### 6.6.2 Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

Stromspeicher für Elektro- bzw. Hybrid-Automobile beanspruchen im Jahre 2012 18,6 103 [t] an SE-Metallen. Das sind etwa 14,3% der Gesamtproduktion und für das Jahr 2014 wird ein starkes Anwachsen auf 32,5 103 [t] prognostiziert [121]. Die Ursache dieses hohen Verbrauches liegt in der Produktion des Nickel-Metallhydrid-Akkumulators. Er besteht aus einem Metallhydrid-Gemisch als negativer Elektrode mit der Zusammensetzung:



Die positive Elektrode wird von einem Blech aus Ni(OH)<sub>2</sub> und NiO(OH) gebildet. Sie ist durch einen Separator von der negativen Elektrode und der 20%-gem KOH getrennt. Beim Entladen verlaufen folgende Redoxvorgänge:



Beim Entladen werden also die metallisch gebundenen Wasserstoffatome zu H<sup>+</sup>-Ionen oxidiert, die mit den OH<sup>-</sup>-Ionen zu Wasser rekombinieren. Umgekehrt werden beim Ladevorgang H<sup>+</sup>-Ionen zu Wasserstoff reduziert, der reversibel von der Metalllegierung wieder gebunden wird. Die Firma Toyota verwendet 228 in Reihe geschaltete 6,5-[Ah]-NiMH- Akkus mit einer Gesamtspannung von 220 [V] zum Betrieb eines 60 [kW] Elektro-Fahrzeugmotors [122].

## 6.7 Spezialchemikalien und Pharmaka aus Seltenen Erden

### 6.7.1 Basischemikalien

Oxide, Halogenide, Sulfate und Nitrate sind die wichtigsten Anionen der gehandelten SE-Salze. Aber auch Perchlorate, Acetate oder Carbonate werden für spezielle Anwendungen angeboten; das Ho-Perchlorat z. B. als Kalibrierstandard zur Wellenlängenkalibrierung für die UV/VIS-Spektrometrie.

Typisch ist, dass alle Salze mit relativ viel Kristallwasser aus wässriger Lösung ausfallen; die SE-Chloride mit 6 bzw. 7 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$ , die Sulfate mit 8 und die Nitrate mit 5 bzw. 6 Molekülen Kristallwasser (Tab. 6.24, Spalte 2). Salze von  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen dienen wegen ihres bereits erwähnten Redoxverhaltens vorwiegend als Oxydationsmittel oder als Redoxkatalysatoren.

Oxide werden nicht nur als Sesquioxide, sondern für die Elemente Ce, Pr und Tb auch in Form der vierwertigen Verbindungen bzw. der drei- und vierwertigen Mischoxide sowie im Falle des Eu als zweiwertige Verbindung gehandelt. Oxide bilden die Haupthandelsprodukte der SE.

**Tabelle 6.24: Übersicht über handelsübliche SE-Chemikalien**

Elemente	Anionen	Verwendung
$\forall$ SE	Halogenide (F, Cl, Br und I) Pr, Tb auch als $\text{SEF}_4$ bzw. $\text{TbF}_2$	$\text{LaCl}_3$ Pharmakon, $\text{PrCl}_3$ Katalysator, $\text{DyI}_3$ Halogenstrahler Anorganische Zwischenprodukte
Sc, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm	$\text{SE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Ce	$(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Ce, Ho	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$ , $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$	Ho-Verbindung als Spektrometerstandard
Ce, Sm	$\text{SE}_2(\text{SO}_4)_3$	Ce: Titrator bei Cerimetrie Keramikfarbstoff
La	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	Pharmakon
Sc, Ce, Nd, Pr, Tm, Er	$\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ce als Pharmakon

Elemente	Anionen	Verwendung
Ce	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ Handelsprodukt CAN Cerammoniumnitrat	Oxydationsmittel für organische Synthesen
Nd	$\text{Nd}(\text{ac})_3$	Keramikfarbstoff
Gd	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	Basischemikalie für SE-dotierte Leuchtstoffe
Pr	$\text{Pr}_2\text{S}_3$ , $\text{Pr}_2\text{Te}_3$	Keramikfarbstoff
Ce	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ce als Pharmakon
∀ SE	$\text{SE}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{TbO}_2$ , $\text{PrO}_2$ und Mischoxide	Anorganische Zwischenprodukte (Haupthandelsprodukte)

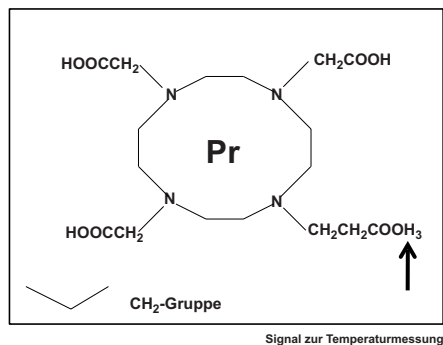
### 6.7.2 Pharmaka aus Seltenen Erden

Die pharmakologische Applikation der SE beschränkt sich auf die Elemente La, Ce und Yb (Tab. 6.25). So setzt man z. B.  $\text{LaCl}_3$  gegen arteriosklerotische Gefäßveränderungen ein.  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  hilft bei Patienten mit terminaler Niereninsuffizienz den Serumphosphat Spiegel zu senken, ohne das Knochengerüst auch bei Langzeiteinnahme negativ zu beeinflussen. La-Ionen sollen nach Merian et al. [153] eine antitumorale Wirkung besitzen, indem sie die Aktivität von Krebszellen bei lymphatischer Leukämie unterbinden, andererseits stehen La-Ionen im Verdacht, bei Langzeitexpositionen die Ursache für Lungenkrebs zu sein (Kap. 3.4).

**Tabelle 6.25: Weitere SE-Applikationen in der Medizin**

Pos.	Element	Verbindung	Anwendung
1	La	$\text{LaCl}_3$	Ca-Kanal-Blocker
2	Yb	$\text{YbF}_3$	Fluor-Spender aus Zahnimplantaten, Röntgenkontrastmittel
3	Pr	$\text{Pr-MOE-DO}_3\text{A}^{1)}$	Thermosonde bei Tumorthherapie und Kontrastmittel
4	Eu	$\text{Eu}(\text{fod})_3$ , $\text{Eu}(\text{dpm})_3$	Biomarker

<sup>1)</sup> DOTA-Derivat



**Abbildung 6.11: Struktur des Pr-MEO-DO3A** MEO-DO3A:  
10-(2-Methoxyethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1,4,7-triessigsäure)

Cer-Salze der Salpeter- und Oxalsäure (Tab. 6. 24) dienen in Dosen von 0,05 bis 0,3 bzw. 3 0,6 [g/d] zur Unterdrückung von chronischem Erbrechen, aber auch gegen Erbrechen bei Reisekrankheit. YbF3 benutzt man nicht nur als Röntgenkontrastmittel, sondern verwendet die Verbindung auch als Fluorspender in Zahnimplantaten zur Bekämpfung der Karies.

Eine multifunktionelle Bedeutung besitzt der Pr-Komplex Pr-MOE-DO3A (Abb. 6.11). Bedingt durch das stark paramagnetisch wirkende Zentralatom Pr kann die Verbindung ähnlich wie der Gd-DOTA-Komplexe infolge ihrer starken Verkürzung der T1-Relaxationszeit als Kontrastmittel bei MRT-Untersuchungen eingesetzt werden (Kap.6.7.3). Es wird dabei eine Dosis von  $< 0,1$  [mmol] appliziert. Darüber hinaus unterliegen die Protonen der Methoxygruppe im klinisch interessierenden Temperaturintervall von 35 bis 45°C einem empfindlichen Temperatureinfluss. Die NMR-Protonensignale werden um 0,117 [ppm/°C] verschoben. Man kann deshalb Pr-MOE-DO3A auch als Thermo-sonde bei der Hyperthermiebehandlung gegen Tumore einsetzen [151].

Chelate des Types  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  bzw.  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , die für die Verwendung als Verschiebungsreagenzien in der NMR-Spektroskopie entwickelt wurden (Kap. 6.7.4), besitzen eine stark fluoreszierende Wirkung. Man benutzt diese Verbindungen deshalb auch zur Markierung von Antikörpern (**Marker**) zur Krebstherapie.

### 6.7.3 Chemikalien für die Magnetresonanztomographie

Ein in der Diagnostik vorteilhaft einsetzbares Bildgebungsverfahren ist die Magnetresonanztomographie (**MRT**). Resonanzorte sind die H-Atome (Protonen) des Wassers der Gewebebauteile. Die registrierten Signale basieren also auf der Protonenresonanz. Unterschiedliche Gewebearten werden in verschiedenen Grautönen entsprechend ihren Signalintensitäten auf dem Monitor abgebildet. Auch wenn der Wassergehalt benachbarter Gewebearten ähnlich ist, also keinen Kontrast ergeben würde, lassen sich unterschiedliche Grautöne durch Unterschiede in den  $T_1$ -**Relaxationszeiten** erzwingen (Tab. 6.26) und damit eine Kontrastierung der Gewebearten erreichen.

**Tabelle 6.26: Gewebearten und  $T_1$  -Relaxationszeiten in der MRT [157]**

Gewebe	H <sub>2</sub> O-Gehalt in %	$T_1$ im gesunden Gewebe in [s]	$T_1$ im tumorösen Gewebe in [s]	Farbton
Haut	0,69	0,62	1,05	schwarz
Knochen	0,13	0,55	1,03	schwarz
innere Organe	0,71 bis 0,81			weiß
z. B. Darm		0,64	1,22	weiß
Blut				schwarz

Spin-Gitter-Relaxationen sind durch paramagnetische Stoffe beeinflussbar. Solche Stoffe werden in der MRT auch als Kontrastmittel bezeichnet. So setzt man zur Untersuchung der Blutgefäße dem Blut komplexierte Gd<sup>3+</sup>-Ionen zu. Das Gd<sup>3+</sup>-Ion ist mit seinen 7 ungepaarten Elektronen in der 4f-Schale ein stark **paramagnetischer** Stoff, der im Magnetfeld die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  verkürzt. Ohne das Kontrastmittel würde Blut, obwohl hoch protonenhaltig schwarz abgebildet werden, weil durch die Strömung senkrecht zur Bildebene eine geringe Signalintensität und damit ein relativ geringer Protonengehalt vorgetäuscht wird. Man injiziert in der Magnet Resonanz Angiographie (MRA) für die Untersuchung von Blutgefäßen intravenöse mit einem Gd-Chelat-Kontrastmittel in einer Konzentration von 0,01 [mmol/L]. Der Chelatkomplex wird in 24 [h] zu etwa 90% wieder ausgeschieden. Die **Toxizität** der Gd-Chelate ist wesentlich geringer als die von nicht komplexierten, freien Gd-Ionen, z. B. vom GdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>3+</sup>-Ion. Für die Toxizität der Gd-Chelate wurde durch Versuche an

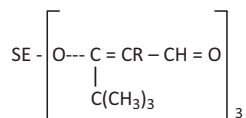
Ratten ein  $LD_{50}$ -Wert von 10 [mmol/kg] ermittelt. Bei den Chelatbildnern handelt es sich u. a. um die Chelate Gd-Tetraazacyclododecantaessigsäure (DOTA) bzw. Gd-Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA). Es existieren noch etwa ein Dutzend andere zugelassene Kontrastmittel. Ihre klinische Toxizität hängt von der Stärke des jeweiligen Chelatbildners ab. Bei Patienten mit schweren Nierenleiden kann es mitunter trotz der Komplexierung zu einer nicht behandelbaren, nephrogenen systemischen Fibrose kommen [155].

Gd-Komplexe können bei gesunden Menschen die Blut-Hirn-Schranke nicht überwinden. Bei pathologischen Störungen, durch Tumore oder Entzündungen verursacht, wird diese Schranke jedoch durchbrochen. Die Defektstelle kann ebenfalls durch ein Gd-Kontrastmittel kenntlich gemacht werden. Die T1-Relaxationszeit von tumorösem Gewebe ist im Vergleich zu gesundem Gewebe signifikant vergrößert (Tab. 6. 26, Spalte 3 und 4). Mithin lässt sich die MRT zur Krebsdiagnostik vorteilhaft, aber auch zur Untersuchung von Weichteilen einsetzen, zumal eine Belastung des Patienten mit ionisierender Röntgenstrahlung, wie bei den CT-Untersuchungen, nicht auftritt.

Zunehmend stellen Umweltschützer jedoch den Gebrauch der Gd-haltiger Kontrastmittel in Frage, denn werden sie nach der Untersuchung vom Menschen wieder ausgeschieden, gelangen sie in die Kläranlagen und von dort ungefiltert in die Flüsse. Ihre ökotoxische Wirkung ist bisher wenig erforscht.

#### 6.7.4 Verschiebungsreagenzien für die Kernresonanzspektroskopie

Als in den 70-er Jahren des vergangenen Jahrhunderts die Magnetfeldstärken der Kernresonanzspektrometer nicht wesentlich größer als 1 [T] betrugen - heute, bei Einsatz von supraleitenden Elektromagneten bis zu 14 [T], bediente man sich zur besseren Signalspreizung Verschiebungsreagenzien **paramagnetischer** Verbindungen. Hierbei handelt es sich u. a. um Dipivanoylmethanato-Komplexe vom **Eu**, **Pr** oder **Yb** des Types:



mit:  $R = C(CH_3)_3$  (dmp), bzw.  $CF_2-CF_2-CF_3$  (fod).

Die lokalen Magnetfelder des paramagnetischen Metallions verschieben die Signale verschiedener Kerne umso stärker, je näher das SE-Metallion dem untersuchten Kern

kommt. Angriffspunkte der SE-fod- oder SE-dmp-Komplexe sind polare Gruppen am Untersuchungsmolekül vom Typ –OH, –NH<sub>2</sub>, –COOR, –CN oder C=O.

### 6.7.5 Cerimetrie

Bei der Cerimetrie handelt es sich um ein Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Reduktionsmitteln. Der Gehalt wird durch Titration mit Ce<sup>4+</sup>-Ionen, meist Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ermittelt. Dabei geht der Redoxmittler solange in die 3- wertige Oxidationsstufe über



wie noch Reduktionsmittel vorhanden ist. Der Titrationsendpunkt kann entweder elektrochemisch oder durch einen Redoxindikator fixiert werden. Benutzt man als Redoxindikator Ferroin, so findet am Äquivalenzpunkt ein Farbumschlag von roter, für die Fe<sup>2+</sup>-Ionen typischer Farbe, in die blaue, den Fe<sup>3+</sup>-Ionen entsprechende Farbe statt. Während heute bei der quantitativen Bestimmung von Elementen spektroskopische Verfahren wie die **AAS** oder das **ICP- MS-Verfahren** die Titration vielfach abgelöst haben, wendet man in der Pharmazie die Cerimetrie weiterhin an, z. B. zur Bestimmung von Paracetamol [101].

## 6.8 Applikationen von SE-Radionukliden

Als Radionuklide bezeichnet man instabile Atome, die unter Emission radioaktiver Strahlung spontan zerfallen. Die meisten der heute in der Therapie zur Krebsbekämpfung eingesetzten Radionuklide sind anthropogenen Ursprungs. Prinzipiell existieren zwei Wege ihrer Gewinnung, zum Einen aus der Spontanspaltung des Urans, zum Anderen durch Beschuss der SE-Elemente mit Neutronen:

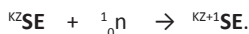


↓ β-

β<sup>-</sup> - Zerfall:



bzw.:



(KZ = Kernladungszahl)



Für therapeutische Applikationen, z. B. der Krebstherapie, sind reine, kurzlebige  $\beta$ -Strahler mit niedrigen Zerfallsenergien gefragt. Von den SE-Elementen gehören hierzu die Radionuklide  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{143}\text{Pr}$  oder  $^{147}\text{Pm}$  (Tab. 6.27).

### 6.8.1 Anwendung von Radionukliden der Seltener Erden in der Medizintechnik

In den Kap. 6.2.2 und Kap. 6.4.4 wurden in Zusammenhang mit der Darstellung der Festkörperlaser bzw. der technischen Keramiken einige medizinische Applikationen mit SE bereits erwähnt. Im Weiteren werden spezifische, nur in der Medizin gebräuchliche Anwendungen für SE-Elemente beschrieben.

Das Radionuklid  $^{46}\text{Sc}$  injiziert man als Tracer-Substanz, um Frakturen in der radiologischen Bildgebung besser kenntlich machen zu können (Tab. 6.27, Pos. 1). Das Isotop  $^{153}\text{Sm}$  in Form des Chelates mit EDTMP (Ethylendiamin-tetramethylenphosphat), also der  $^{153}\text{Sm}$ -EDTMP-Chelatkomplex mit einer spezifischen Aktivität von 1,0 [mCi/kg] hat sich als signifikant schmerzlindernd bei der Metastasenbehandlung erwiesen (Tab. 6.27, Pos. 2) [149]. Zur Behandlung kleiner Tumore oder Metastasen schlagen Lehenberger [150] das Radioisotop  $^{161}\text{Tb}$  als schwachen  $\beta$ -Strahler bzw. Elektronenemitter vor. Das Radionuklid wird an Moleküle, die bevorzugt an Krebszellen andocken, gebunden und in den Blutkreislauf injiziert. Die Reichweite dieses Radionuklides beträgt nur 0,5 bis 30 [ $\mu\text{m}$ ]. Sie liegt einerseits im Bereich der Tumorzellengröße und kann diese zerstören. Andererseits schädigt die geringe Reichweite weniger gesunde Zellen, wie es beim Einsatz des  $\beta$ -Strahlers  $^{177}\text{Lu}$  mit einer größeren Reichweite von 100 [ $\mu\text{m}$ ] leider der Fall ist.

**Tabelle 6.27: Spezielle medizinische Anwendungen von SE-Radionukliden** (S. 121/122)

Pos.	Element	$t_{1/2}$ <sup>1</sup>	ZA) <sup>2</sup>	ZE) <sup>3</sup>	ZP) <sup>4</sup>	Anwendung
1	$^{46}\text{Sc}$	83,79 [d]	$\beta^-$	2,367	$^{46}\text{Ti}$	Tracer zur Kennzeichnung von Knochenbrüchen
2	$^{153}\text{Sm}$ $^{153}\text{Sm}$ -EDTMP	46,27 [h]	$\beta^-$	0,808	$^{153}\text{Eu}$	Schmerzbehandlungsmittel bei Krebstherapien
3	$^{90}\text{Y}$	64,1 [h]	$\beta^-$	2,282	$^{90}\text{Zr}$	Marker
4	$^{161}\text{Tb}$	6,88 [d]	$\beta^-$	1,835	$^{160}\text{Dy}$	kleine Tumore oder Metastasen

Pos.	Element	$t_{1/2}$ <sup>1</sup>	ZA <sup>2</sup>	ZE <sup>3</sup>	ZP <sup>4</sup>	Anwendung
5	<sup>177</sup> Lu	<b>6,7 [d]</b>	$\beta^-$	<b>0,498</b>	<sup>177</sup> Hf	Behandlung mit Lu-CC49 Antikörpern bei Eierstockkrebs
6	<sup>143</sup> Pr	<b>13,5 [d]</b>	$\beta^-$	<b>0,934</b>	<sup>143</sup> Nd	
7	<sup>144</sup> Ce	<b>284 [d]</b>	$\beta^-$		<sup>144</sup> Pr	Radionuklid-Generator gegen Restenosen

<sup>1</sup>  $t_{1/2}$  Halbwertszeit, <sup>2</sup> ZA Zerfallsart, <sup>3</sup> ZE Zerfallsenergie in [MeV], <sup>4</sup> ZP Zerfallsprodukt

Einen  $\beta$ -Strahler mit verhältnismäßig langer Halbwertszeit von 284 [d] setzen Vallbracht et al. [152] in der Gefäßtherapie ein. Es handelt sich um das Spaltprodukt <sup>144</sup>Ce, das von einer biologisch abbaubaren Plaste umhüllt, nach erfolgter Behandlung einer Blutgefäßverengung durch seine Wärmeabstrahlung eine Restenose verhindern soll. Das Radionuklid wird in Form von CeO<sub>2</sub> in das Kunststoffmaterial eingehüllt und besitzt eine Leistungsdichte von 25,6 [W/g].

Natürlich lässt sich ein derartiger SE-haltiger  $\beta$ -Strahler, wie oben vorgestellt, in Verbindung mit einem Peltier-Element auch als Radionuklidbatterie benutzen. Es handelt sich dabei um einen thermisch-elektrischer Generator (RTG radioisotope thermoelectric generator), der durch spontanen Zerfall elektrischen Strom ohne bewegte Teile produzieren kann.

### 6.8.2 Verwendung von Prometium und anderer SE-Radioisotope

Auch das in der Natur nicht verfügbare Prometium steht heute durch Aufarbeitung ausgebrannter Kernbrennstäbe zur technischen Nutzung zur Verfügung. Es stellt einen  $\beta$ -Strahler dar:  $^{147}_{61}\text{Pm} \rightarrow ^{147}_{62}\text{Sm} + \beta^-$  und dient als schwach radioaktive Strahlenquelle für Sensoren zur Füllstandmessung bzw. für Radionuklidbatterien. Die ebenfalls bei der Aufarbeitung von Kernbrennstäben anfallenden Radionuklide <sup>170</sup>Tm und <sup>169</sup>Yb kann man als portable Röntgenquellen einsetzen. Alle drei genannten Applikationen basieren also nicht auf der Nutzung natürlicher Rohstoffe, sondern auf der Nachnutzung von Spaltprodukten.

## 6.9 Sonstige Applikationen aus Seltenen Erden

### 6.9.1 Struktur SE-haltiger Supraleiter

Seltene Erdelemente kommen in zwei verschiedenen Arten von Supraleitern vor, ein Mal in den sogenannten Fe-haltigen und zum Anderen in den keramischen Supraleitern (Tab. 6.28). In den Fe-Supraleitern sind die SE-Elemente **Ce**, **Sm**, **Nd** oder **Gd** in einem teilfluorierten Arsenat zusammen mit Fe gebunden. Diese Verbindungen erreichen

Tabelle 6.28: SE-haltige Supraleiter

SE-Element	Struktur	Sprungtemperatur in [K]	Sprungtemperatur in [°C]
<b>Ce, Sm, Nd, Gd</b>	$\text{SEFeAsOxF}_{1-x}$ mit $0,84 < x < 0,9$	$41 < [K] < 55$	$-230 < [^{\circ}\text{C}] < -216$
<b>Y</b>	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	93	-180
<b>La</b>	$\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$	35	-238
<b>Gd</b>	$\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{O}_7$	94,5	-178,65
<b>zum Vergleich</b>			
Nb	metallisch	9,25	-263,9

Sprungtemperaturen zwischen 41 und 55 [K]; eine Steigerung gegenüber dem metallischen Nb um 32 bis 46 [K]. Die keramische Y-Verbindung, auch als (YBCO) bezeichnet, kristallisiert im **Perowskit**gittertyp. Sie erreicht eine Sprungtemperatur von 93 [K]. Die Erhöhung der Sprungtemperatur supraleitender Materialien ist für ihre Applikation insofern wichtig, weil sie den Aufwand und die Menge der Kühlmittel bestimmt, die notwendig sind, um diese Betriebstemperaturen über einen längeren Zeitraum vorzuhalten, z. B. zum Betrieb von Kernresonanzspektrometern mit hoher Magnetfeldstärke

### 6.9.2 Neutronenabsorber in der Kerntechnik

Die Seltenen Erden: Eu, Sm, Gd, Dy besitzen einen großen Neutroneneinfangquerschnitt und werden in Kernreaktoren zur Steuerung der Kettenreaktion eingesetzt. Von allen bekannten natürlichen Elementen besitzt das Gadolinium den

größten Einfangquerschnitt von 49 000 [b]. Ursache dafür ist das Gd-Isotop  $^{157}\text{Gd}$ , das im Metall mit einer Isotopenhäufigkeit von 15% vorkommt und einen Einfangquerschnitt von 254 000 barn besitzt. Doch trotz dieses sehr hohen Einfangquerschnittes ist Gd nur bedingt als Steuerelement für Kernreaktoren geeignet, da es eine zu hohe Abbrandrate besitzt. Deshalb setzt man Europium mit ebenfalls gutem Einfangquerschnitt, aber geringerer Abbrandrate bevorzugt als Neutronenabsorber ein.

### 6.9.3 Der neue Gasglühstrumpf

Der Glühstrumpf für Gasbeleuchtungen wurde früher aus einem Gemisch 1%  $\text{CeO}_2$  und 99%  $\text{ThO}_2$  gefertigt. Solche Glühstrümpfe waren zur Erhöhung der Lichtausbeute bei der Gasverbrennung notwendig, weil die Leuchtgasflamme an sich kaum leuchtet. Nur bei der Verbrennung stark rußender Gase wie Ethin und durch die bei der unvollständigen Verbrennung entstehenden C-Atome kommt es zu einer Leuchterscheinung ähnlich der blakenden Kerzenflamme. Der eigentliche Leuchteffekt entstand bei den Gasleuchten durch die Erhitzung einer mit Ce und Th getränkten Baumwollgaze. Heute benutzt man anstelle des radioaktiven Th ein Gemisch aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  für stark leuchtende, transportable Gaslampen. Hauptproduzent der modernen Glühstrümpfe und auch Nutzer ist die Indische Union.

## 6.10 Verbrauchsprognosen für Seltene Erden bei High-Tech-Produkten bis 2015

Die Modernisierung des Energiesektors zwecks Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen, aber auch zur schrittweisen Reduzierung der Kernenergie darf als eine der ambitioniertesten technologischen Problemstellungen unserer Zeit angesehen werden. Dazu sind neue Technologien erforderlich, die sich sowohl auf alternative Verfahren der Energieerzeugung, z. B. durch Windkraftanlagen (Kap. 6.3.2), auf den schrittweisen Übergang von Otto- bzw. Dieselmotoren zu Hybrid- und E-Motoren für den Fahrzeugantrieb, als auch auf Verfahren zur Energieeinsparung, wie z. B. von Energiesparlampen oder die magnetischen Kühlung (Kap. 6.2.9.6.3.3,) erstrecken. Allen genannten Applikationen ist gemein, dass sie ohne die Verwendung von SE nicht denkbar sind. Aber selbst der derzeitige Automobilbau ist beim heutigen Stand der Technik ohne den Gebrauch von SE nicht mehr denkbar (Abb. 6.12).

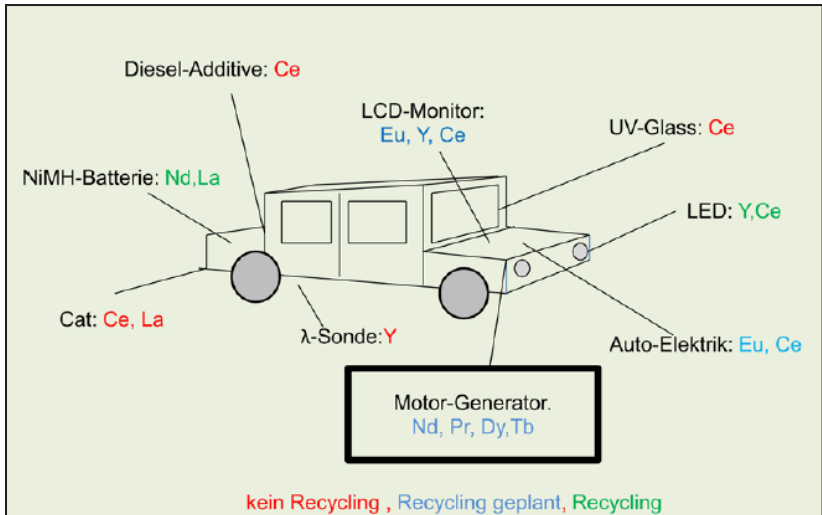


Abbildung 6.12: SE-Applikationen im Fahrzeugbau

So findet man in der Beleuchtungstechnik z. B. den Einsatz von LED-Strahlern, genauso wie als Hintergrundstrahler in den LCD-Monitoren, mithin die SE-Elemente **Ce** und **Y**, aber auch **Eu**. Das Element **Ce** wird darüber hinaus in Dieselfahrzeugen auch als Dieseladditiv und zur Abgasreinigung als Redoxkatalysator eingesetzt (Kap. 6.5.2), ferner im Glas der Frontscheibe als UV-Schutzglas. Das Element **Y** bildet, wie dargestellt, als  $Y_2O_3$  zusammen mit  $ZrO_2$  das Wirkmaterial für die  $\lambda$ -Sonde als Abgassensor (Kap. 6.4.4). Das Element **La** benötigt man sowohl für die Herstellung der NiMH-Batterie (Kap. 6.6.2) als auch zur Keramikstabilisierung der Trägerkeramik für die Abgasreinigung (Kap. 6.5.2, 6.6.2).

**Tabelle 6.29: SE2O3- Verbrauchsprognose nach Kingsnorth [29]**

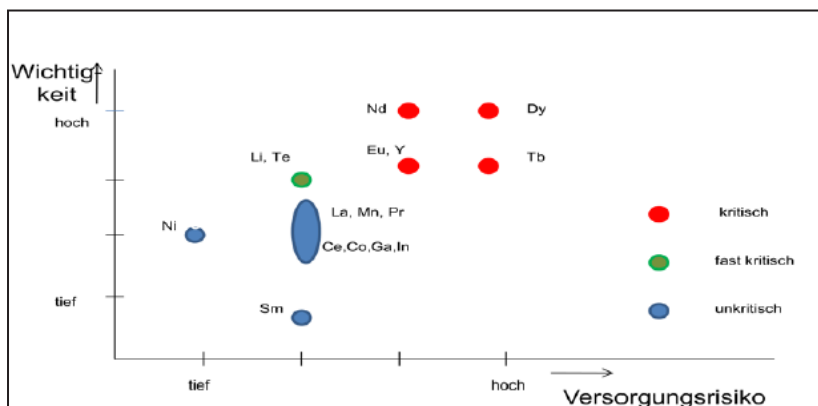
Applikation	SE-Element	Verbrauch für 2010 in [T]	Prognose für 2015 in T [t]
Permanentmagnete	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm	32	48
NiMH-Batterien	La	28	35
Katalysatoren	Ce, La, Pr, Nd	30	28,5
Leuchtstoffe	Eu, Y, Tb, La, Dy, Ce, Pr, Gd	8	13
andere ) <sup>1</sup>		36	60,5
gesamt		134	185

)<sup>1</sup> Keramik, Glas-Additive und Poliermittel

Der Hybridantrieb, in Abb. 6.12 schwarz umrandet gekennzeichnet, erfordert zusätzlich noch die SE-Elemente **Nd, Pr, Dy** und **Tb** für leistungsstarke Permanentmagnete. Das moderne, automatisch vom Computer gesteuerte Elektroauto wird weitere SE-Elemente erfordern, d. h. die Einsatzmenge an SE pro Fahrzeug wird wachsen. Die Sorge nach der Bereitstellung der notwendigen SE-Mengen scheint deshalb nicht unberechtigt. Oder zeichnet sich bereits heute eine Verknappung einzelner SE-Elemente ab? Eine Prognose über die zukünftig benötigten SE-Mengen gibt Kingsnorth [29] für das Jahr 2015 (Tab. 6.29). Er erwartet gegenüber dem Vergleichsjahr 2010 ein Anwachsen der benötigten SE-Mengen um den Faktor 1,4, vor allem für die Einsatzgebiete: Permanentmagnete, Batterien und Leuchtstoffe für die Produktion von Energiesparlampen, eben für High-Tech-Produkte.

Für die bevorzugt eingesetzten SE-Elemente **Ce, La, Nd, Tb**, und **Dy** kann auf dem derzeitigen Versorgungsniveau, das im Wesentlichen durch den chinesischen Bergbau abgesichert wird, der prognostizierte Bedarf nicht mehr abgedeckt werden. Forcierte Erschließungen in verschiedenen Regionen außerhalb der VR China, u. a. in Kraneffeld auf Grönland, für das Jahr 2015 mit einer geplanten Förderung von 44T [t/a] vorgesehen oder Avalon bei Thore Lake in Kanada, für das Jahr 2015 mit einer Produktion von 10 T [t/a] geplant, sollen diese Unterversorgung abmildern. Doch Watts [129] geht bereits heute von einer spürbaren Verknappung bei den SE-Elementen **Eu, Nd, Tb, Dy** und **Y** aus. Schüler [32] kommt zu einer ähnlichen Versorgungseinschätzung und berichtet, dass es bereits im Jahre 2012 zu einer Rohstoffverknappung bei den SE-Elementen Tb, Dy, Pr und Nd und sich andeutenden Engpässe bei den SE-Elementen La, Y und Eu gab.

Diese Beurteilung wird auch von der U. S. Administration [162] getragen. So schätzt das U.S. Energieministerium die Versorgung mit den für die Energiewende dringend gebrauchten, obengenannten fünf SE-Elemente im Zeitraum 2015 bis 2025 als ziemlich kritisch ein (Abb. 6.13).



**Abbildung 6.13 : Versorgungsrisiko der SE-Elemente im Zeitraum 2015 - 2025 [162]**

Wer also zukünftig High-Tech-Produkte erzeugen will, wird deshalb das SE-Recycling in Angriff nehmen müssen oder verabschiedet sich als Produzent und Entwickler von Zukunftsprodukten. Ein Wachstum, basiert auf steigendem Rohstoffverbrauch, ist in Zukunft bei den SE-Elementen nicht mehr vorstellbar.





## 7. Recycling und Alternativen

### 7.1 Charakterisierung der Ausgangssituation

Wie im Kap. 6 ausgeführt, hat die Zahl der Applikationen für SE-Elemente in den vergangenen 10 Jahren kontinuierlich zugenommen. Das führte zu einer weltweit gesteigerten Nachfrage an diesen Metallen, verbunden mit einem entsprechenden Preisanstieg (Tab. 7.1). Obwohl die Preise für SE im Unterschied zu den börsennotierten Preisen von Gold oder anderen Metallen nur Circa-Preise sind, die allein der Hersteller bestimmt, ist ein sprunghafter Preisanstieg ab 2008 unverkennbar.

**Tabelle 7.1: Marktpreise ausgesuchter SE-Oxide nach ISE [126] in [US \$/kg] im Zeitraum 2004 bis 2010**

SE-Oxid (Reinheit 99%)	2004	2007	2008	2009	2010
Cer	1,57	2,5	4,35	4,5	49
Lanthan	1,6	3,1	7,75	6,25	61
Praseodym	7,44	28	27	14	72
Neodym	5,65	29	27	14	77
Dysprosium	31	85	110	100	295
Europium	292	300	475	450	630
Terbium	341	555	650	350	605
zum Vergleich					
Kupfer	3,15	5,95	2,65	6,64	9,46

Der Marktwert aller gehandelten SE belief sich im Jahre 2012 auf 15 109 US\$. In Anbetracht stetig steigender bergmännischer Aufwendungen zur Vermeidung von Bodenvergiftungen oder Grundwasserbelastungen, aber auch steigenden Verwahrkosten für den radioaktiven Zwangsanfall an U oder Th scheint der Aufbau von Recyclingverfahren zur SE-Rückgewinnung nach Binnemans et al. eine zwingende Notwendigkeit zu werden [164], zumal das Recycling temporäre Abhängigkeiten von Lieferstaaten für SE-Rohstoffe abbauen könnte. Wiewohl ein „**Urban-mining**“ sich also auch aus Gründen einer zukünftigen höheren **Rohstoffeffizienz** anbietet, Presseorgane

sich mit euphorischen Mitteilungen wie „Metalle aus Müll“ [90] exponieren, ist die Organisation und Ausführung von Recyclingtechnologien für SE-Elemente deutlich schwieriger als bei der Wiederverwendung anderer metallischer Sekundärrohstoffe. Dabei handelt es sich keinesfalls um kleine Mengen. Immerhin waren im Jahre 2007 440 000 [t] an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  in vielfältigen Produkten weltweit in Benutzung, etwa das 3 bis 4-fache der jährlichen Abbaumenge [90].

Von der bereits erwähnten Verknappung einiger SE-Elemente sind vor allem „grüne“ Applikationen betroffen, wie die Windkraft, Elektromotoren für Hybridfahrzeuge oder die magnetische Kältetechnik, also die Zukunftstechnologien. Trotz wiederholter, eindringlicher Anmahnungen kommt aber der Aufbau von Recyclingverfahren weltweit nur recht schleppend voran.

Die Gründe hierfür sind:

- die zum Teil sehr geringen Konzentrationen der SE in den elektronischen Bauteilen bzw. Leuchtstoffen, die mitunter nicht wesentlich höher als die natürliche Konzentration der SE in den Erdböden sind,
- das Fehlen einer Infrastruktur zur sortengerechten Erfassung elektronischer Bauteile,
- das Fehlen von ökonomischen Anreizen zum Recycling von SE-haltigen Elektroaltgeräten oder Bauteilen,
- das Fehlen Matrix bezogener nasschemischer Wiederaufarbeitungsverfahren,
- das Fehlen von Kooperationen aller bei der Herstellung und Verteilung der Waren Beteiligten einschließlich der Abfallbehörden sowie der Entsorgungswirtschaft und
- die Komplexität der Matrix, aus der die SE-Elemente zurückgewonnen werden müssen, jedoch eine Demontage elektronischer Geräte zurzeit als unökonomisch betrachtet werden muss.
- Selbst der erste Schritt einer sinnhaften Wiederverwertung, ein organisiertes Sammeln, wird nicht ernsthaft betrieben. So lagen die Verlustmengen allein beim nicht vorhandenen Notebook-Recycling im Jahre 2010 nach Mehlhardt [71] je nach SE-Element im Bereich zwischen [kg] und [t] (Tab. 7.2).

**Tabelle 7.2: SE- Verlustmengen bei Notebooks nach einer Studie von Mehlhart [71]**

Element	Menge in [t]	Element	Menge in [kg]
Nd	15,160	Ce	0,690
Pr	1,940	Eu	0,280
Dy	0,430	La	0,280
Y	0,012	Tb	0,030
Gd	0,0048	-	-

Zur weltweiten Verknappung der SE infolge mangelhaften Recyclings führt letztlich auch die Duldung unsinniger Nutzungen wie z. B. die Produktion pyrotechnischer Erzeugnisse oder Keramikfarben. Hierbei handelt es sich um Anwendungen, bei denen ein Recycling prinzipiell unmöglich ist. Im Ergebnis solcher Produktionen werden die SE im volkswirtschaftlichen Sinne eigentlich nur verschwendet.

## 7.2 Verdünnungsproblematik

Der zum Teil außergewöhnlich hohe Grad der Elementverdünnung (Tab. 7.3) in den SE-Applikationen ist es nicht allein, der bisher einem Recycling dieser Materialien entgegensteht. Zwar lagen nach Kuchta [76] im Jahre 2012 etwa 45 % der verwendeten SE-Metalle in metallischer Form vor, aber mehr als die Hälfte in anorganischen Verbindungen, vielfach in Oxiden.

**Tabelle 7.3: Dissipative Verteilung Seltenen Erden [76]**

Vorkommen	Menge an SE in [ppm]	Bemerkung
Erzvorkommen	≥ 1000	abbauwürdig
Handy	Nd: 100 - 900	Verdünnung bis zum 10-fachen
CD und Diskettenlaufwerke	Nd: 400 - 800	Verdünnung bis zum 2,5-fachen
<b>zum Vergleich</b>		
Bodenanalyse: Wetterau	Nd: > 50	natürliche Konzentration
Bodenanalyse: Taunus	Nd: > 30	natürliche Konzentration

Aus einer solchen anorganischen Matrix  $M_i$  lassen sich die SE-Elemente prinzipiell nur durch nasschemische Aufschlüsse in ähnlicher Weise, wie bei der Gewinnung aus den SE-Mineralien erschwert die  $M_a$ -Matrix erheblich den nasschemischen Aufarbeitungsprozess. Komplexe Matrices und sehr hohe Verdünnung signalisieren bei einigen Applikationen, dass mit einer bedingungslosen Markthörigkeit ein Recycling SE-haltiger Altstoffe wahrscheinlich nicht zu bewerkstelligen ist. Umso wichtiger scheint es deshalb, auch für diese Altgeräte zumindest eine geordnete Erfassung und Deponierung aufzubauen und vorzuhalten.

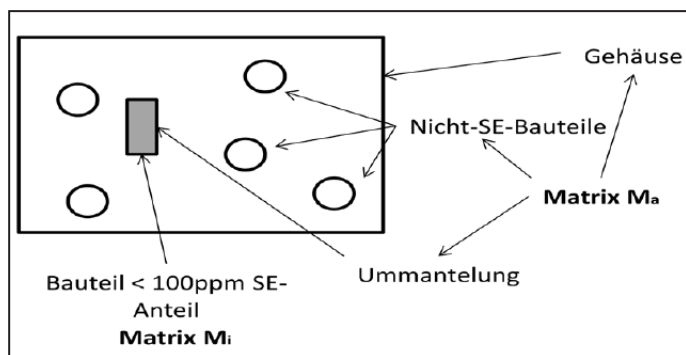


Abbildung 7.1: Matrixbildung bei Elektrogeräten

Tabelle 7.4: Charakterisierung ausgesuchter SE- Sekundärmaterialien (S. 132/133)

Stoffklasse	SE-Anteil in Matrix $M_i$	Matrix $M_a$	Erfassung	Aufarbeitung
Leuchtstoff-Lampen	< 100 [ppm] bis %	Glas und Metall	im Aufbau	nasschemisch (s. 7.5.3)
Elektroschrott	0,1 bis 1%	Plaste, Metall und Keramik	gesetzlich geregelt, für SE-Recycling aber unwirksam	nasschemisch geplant (siehe 7.5.2)
Poliermittel	5 - 100 %	Abrieb und $H_2O$	gut möglich, zu 1% orga	nasschemisch
SE-dotierte Keramiken	bis 10%	Metalloxide	nicht organisiert	unökonomisch, aber denkbar (s. 7.5.4)
Permanentmagnete	ca. 99%	Polymerbeschichtungen	teilweise, stark verbesserungswürdig	nasschemisch (s. 7.5.1)

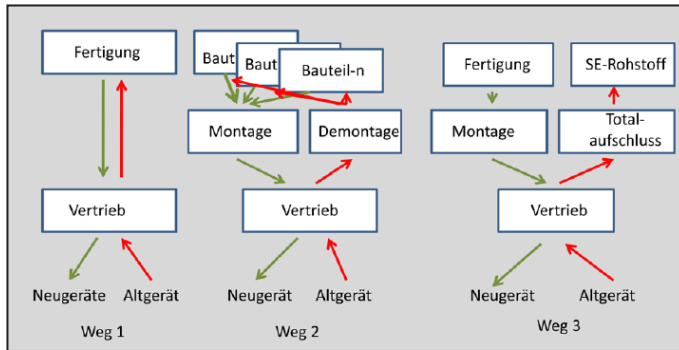
Stoffklasse	SE-Anteil in Matrix $M_i$	Matrix $M_a$	Erfassung	Aufarbeitung
chemische Katalysatoren	< 1% auf Trägermaterialien	Kohlenstoffreste	organisiert	Ausbrennen C-Rückstände
Keramikpigmente	< 0,1%	>99% Keramik	unmöglich	unmöglich

### 7.3 Erfassungs- und Recyclingstrategien

Die Probleme bei der ungenügenden Verwertung SE-haltiger Sekundärrohstoffe liegen nicht etwa in fehlenden chemischen Aufarbeitungstechnologien, denn die Hersteller verfügen meist über ausgeklügelte Verfahren, um ihre eigenen Produktionsabfälle aufzuarbeiten. Die Schwierigkeiten liegen vor allem im wenig organisierten Erfassen der Altgeräte. Eine Möglichkeit, eine Erfassungs- und Recyclingstrategie von SE-haltigen Elektroaltgeräten aufzubauen, könnte die Nutzung der bei den Bauteilherstellern betriebenen chemischen Verfahren zu ihrer Aufarbeitung sein bzw. jene beim Erzaufschluss eingesetzten Verfahren zu nutzen. Auf dieser Basis bieten sich dann für das Erfassen SE-haltiger Altmaterialien drei prinzipiell unterschiedliche Wege an.

Monolithisch aufgebaute Geräte wie NiMH-Batterien, aber auch Altlampen lassen sich nach beim Hersteller vorgehaltenen Verfahren recyceln. Dabei macht bei den hoch SE-haltigen Altbatterien ein Pfandsystem Sinn, um Verluste so gering wie möglich zu halten (Abb. 7.2, Weg 1). Die Pfandidee scheint bereits Schule zu machen. Neuerdings bietet die Fa Telekom den Rückkauf gebrauchter Handys an [161].

Setzt sich das Elektroaltgerät aber aus SE-haltigen Baugruppen verschiedener Hersteller zusammen, z. B. Computer, Unterhaltungselektronik, Fernsehgeräte u. s. w., muss nach der Erfassung eine Demontage erfolgen, die zurückgewonnenen Bauteile gehen den Herstellerfirmen zum Recyceln auf getrennten Wegen zu (Abb. 7.2, Weg 2). Dabei wäre über ein Remarketing einzelner, noch funktionsfähiger Baugruppen nachzudenken.



**Abbildung 7. 2: Produktions- bzw. Recyclingzyklus bei SE-Altmaterialien**

Einen dritten Erfassungs- und Recyclingpfad (Abb. 2, Weg 3) muss man für jene Elektroaltgeräte vorhalten, deren Baugruppen nicht bestimmten Herstellungsfirmen eindeutig zuordenbar sind, bzw. bei den Herstellerfirmen ein Recycling nicht existiert. Hierzu gehören Y-, La- oder Ce-haltige technische Keramiken, vor allem auf  $ZrO_2$ -Basis, wie z. B. die  $\lambda$ -Sonde oder Ce- bzw. La-dotiertes  $Al_2O_3$ -Trägermaterial des 3-Wegekats, Geräte zur Lasertherapie oder Mikrowellengeräte sowie Materialien zukünftiger Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Besonders bei den YSZ-Keramiken ist neben dem Y auch die Wiedergewinnung des Hauptbestandteiles Zr wirtschaftlich interessant. Nach Zerkleinern, Sichten und einer Thermolyse wäre als Aufschlussverfahren u. a. eine Heißchlorierung zu diskutieren (Kap. 7.5.2).

Zum Recycling SE-haltige Sekundärmaterialien, bieten sich mehrere Strategien an. Es sind das Downcycling, die Rohstoffrückgewinnung, das Remarketing sowie die Reststoffdeponierung (Tab. 7.5). Von Ce- oder La-haltigen Gläsern lässt sich der Glaskörper beliebig oft wiederverwenden, die genannten SE-Elemente gehen dabei allerdings in den Glasschmelzen zur Herstellung anderer Glassorten ein, treten also in ihrer Eigenschaft als Seltene Erden nicht mehr in Erscheinung. Diese Form der Wiederverwendung wäre zwar ein Downcycling für die Hauptkomponente Glas, für das Element Ce ein allerdings fortwährender Verlust. SE-haltige Keramikreste von Autokatalysatoren, Ferriten oder Spezialkeramiken entsorgt man meist auf Reststoffdeponien, obwohl die Yttrium-Konzentrationen sogar im %-Bereich liegen.

Schleifpasten von Poliermitteln werden zur Rohstoffrückgewinnung zu einem geringen Anteil recycelt. Wegen gestiegener Rohstoffpreise tendiert die Primärnutzung

zunehmend zur Substitution der SE-haltigen Schleifpasten durch andere Metalloxide, z. B. durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$ . Natürlich wäre auch eine Wiederaufarbeitung der Schleifpasten für eine erneute Verwendung oder für eine Nachnutzung zu einer anderen Applikation denkbar.

Für die Leuchtstofflampen beginnt man in Europa eine Rohstoffrückgewinnung durch nasschemische Aufschlüsse ähnlich den Aufschlüssen der Mineralien aufzubauen [72, 75]. Man muss allerdings in diesem Zusammenhang erwähnen, dass das erste US-Patent zur Wiederaufarbeitung SE-haltiger Leuchtstoffe bereits aus dem Jahre 1969 stammt, also aus jener Zeit, als die Produktion von Farbfernsehgeräten gerade erst begann [84].

Sowohl vom Verdünnungsgrad her betrachtet als auch von der Matrixbeschaffenheit bieten einige SE-haltige Altmaterialien als Entsorgungsmöglichkeit lediglich eine Reststoffdeponierung. Hierzu gehören vor allem Keramikscherben, Keramikbauteile elektronischer Geräte oder die SE-haltigen Keramiken von Autokatalysatoren. Vom Verlust betroffen sind dabei vor allem die SE-Elemente **Y**, **Ce** und **La**.

Üblich ist es, metallische Werkstoffe schmelzmetallurgisch zu recyceln. In die Kategorie metallische Werkstoffe fallen all jene Legierungen, die SE-Metalle, vor allem **Sc**, **Ce**, **Nd** und **Pr** als Legierungsbestandteile enthalten. Ähnlich dem Recycling von Gläsern werden jedoch meist nur die metallischen Hauptkomponenten Fe, Ni, Al oder Mg, nicht aber die SE-Elemente wieder aufgearbeitet. Letztlich geht leider auch bei diesem Downcycling des Einschmelzens der Anteil von SE-Metallen verloren, so lange nicht völlig sortengerecht die Alt-Legierungen wieder gesammelt und aufgearbeitet werden.

**Tabelle 7. 5: Recyclingstrategien für ausgesuchte SE-Sekundärmaterialien**

Material	Anteil 2012 in %	Downcycling	Roh- stoffrückge- winnung	Remarketing	Reststoffde- ponierung
Gläser	7	Ce			
Katalysato- ren + Auto- katalysator	17		Pr		Ce, La
keramische Werkstoffe	<5				Y, La, Ce
Poliermittel	11		Ce		Ce
Leuchtstoffe	<7		Eu, Ce, Lu, Tb, Y, Pr, Gd		
Bildrohren			Eu		
Elektronik- schrott	<7	Nd	Nd (geplant)	La, Nd, Pr (denkbar)	Nd, Tb
Legierungen	23	Sc, Ce, Nd, Y, Yb	(?)		
magn. Werkstoffe	22		Nd, Sm		
nicht re- cyclbare Applikationen	< 2				

## 7.4 Elektroschrott

Seit dem Jahre 2006 gilt in Deutschland das **WEEE(G)**, das Elektro- und Elektronikschrottgesetz [98]. Seine Umsetzung am Beispiel des Bundeslandes NRW scheint vorbildlich organisiert. Seit 2012 arbeiten dort 46 Wiederaufarbeitungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 305103 [t/a] [99]. Insgesamt fallen in allen Bundesländern ca. 7105 [t/a] an Elektroaltgeräten an. Die in den Sammelstellen implementierten Arbeitsschritte beschränken sich bisher jedoch auf die Zerlegung der Geräte, auf den Ausbau von Au-Kontakten aus Fernsehgeräten sowie auf der Verwahrung schadstoffhaltiger Bauteile und die Bildung von zwei Reststofffraktionen für die Glas- bzw.



Hüttenwerke. D. h. sowohl in der Fraktion des metallischen Schrotts als auch im Glasbruch, z. B. von Fernsehbildröhren, gehen die SE-Elemente verloren.

Leider landet ein nicht unerheblicher Anteil an Elektronikschrott in Form von Kopfhörern, Hörgeräten oder Handys teilweise noch auf Reststoffdeponie oder wird im Ausland [119] entsorgt, im Jahre 2011 immerhin 150 103 [t]. Nach Kuchta [76, 113] könnten bei einem **Nd**-Gehalt von 15 bis 115 [mg] pro Handy allein aus Mobiltelefonen bis zu 500 [t] an Nd zurückgewonnen werden, weltweit wären es nach Meyer [104] > 5103 [t], nach Walton et al. [165] sogar 6 bis 12103 [t].

Aber allein auf die Audiosysteme beschränkt sich die Anwendung von Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-Magneten keinesfalls. Schreib- und Leseköpfe von Festplatten aus Computern, Schwingspulenmotoren in Festplattenlaufwerken und Antrieben von CD- und Diskettenlaufwerken besitzen einen relativ hohen Nd-Gehalt von je 4 - 8 [g] pro Gerät (Tab. 7.6). Nach Du et al. [100] entfielen im Jahre 2011 auf Audiosysteme ca. 7%, auf Schwingspulenmotoren (**HDD**) sogar 57%, auf Generatoren dagegen nur 22% bzw. auf Magnete für **MRT**-Geräte 14% der eingesetzten Nd-Menge. Der hohe Anteil an Nd-basierten Schwingspulenmotoren zum Antrieb von Festplattenlaufwerken wird allerdings in Zukunft durch den Einsatz von sogenannten „solid state driver“-Bauelementen zurückgehen (Kap.7.6).

Zur Aufarbeitung von Computer-Festplatten existierte weltweit im Jahre 2011 lediglich eine einzige Pilotanlage zur mechanischen Demontage und nasschemischen Wiederaufarbeitung der SE, die Hitachi-Pilotanlage [76].

**Tabelle 7.6: Nd-Potenzial in ausgesuchten Elektroaltgeräten nach Meyer [104].**

Pos.	Gerätetyp	Nd- Menge in [g/Gerät]	Gerätezahl in Mio.		Nd-Potenzial in [t]	
			in BRD	weltweit	in BRD	weltweit
1	Computer	5,031	31,3	1000	157,5	5 032
2	Laptop	4,447	61,2	-	272,2	-
3	Handy	0,046	71.55	5100	3,29	235
	gesamt				<b>433</b>	5267

Das Recycling von unsortiertem Elektroschrott allein durch thermische Behandlung des Restmülls, wie es in einer Pilotanlage der Firma Tartech in Damsdorf bei Hamburg ab 2014 vorgesehen ist, stellt für die Rückgewinnung von SE-Elementen keine Lösung dar. Man erwartet bei diesem Verbrennungsverfahren zwar einen erhöhten Austrag einer Metallfraktion durch eine verbesserte Abtrennung der Aschepartikel.

Allerdings beträgt der  $\text{SE}_2\text{O}_3$ -Anteil in der Metallfraktion lediglich ca. 25 [ppm] [115]. Eine solche Konzentration liegt in der Größenordnung der Gehalte von Bodenproben (siehe Vergleichswerte in Tab.7.3), also etwa 20- bis 40-fach niedriger als die gerade noch als abbauwürdig angesehenen Mindestgehalte von Mineralien. D. h. vor einer thermischen Behandlung ist eine Sortierung und Aufarbeitung der Elektroaltgeräte wegen der ohnehin schon sehr geringen SE-Gehalte zwingend geboten. Und wieso sollen sich nach einer thermischen Behandlung die SE ausschließlich in der Metallfraktion sammeln? Ist es nicht auf Grund ihrer chemischen Natur eher wahrscheinlich, dass sie im Ascheanteil zu finden sind, zumal sie in oxidischer Form in den Bauteilen a priori vorliegen? Diese Darlegungen zeigen, dass eine Aussortierung bestimmter Elektronikbauteile aus dem Elektronikschrott zwecks Rückgewinnung der SE-Anteile zwingend geboten ist.

## 7.5 Recyclingverfahren

### 7.5.1 Recycling von Permanentmagneten

Die Weltproduktion allein an Neodym betrug im Jahre 2012 auf 16,8103 [t]. Sie soll bei forciertem Ausbau der Windenergie bis 2030 auf geschätzte 27,9103 [t] steigen [76]. Es ist nicht allein der geplante Neubau großer Windräder, der immer größere Mengen an **Nd**, aber auch **Sm**, **Dy**, **Tb** oder **Ho** erfordert (vgl. Kap. 6.3.2). Wie im (Kap. 7.4) ausgeführt, wird der größte Anteil an Nd in der Informations- und Unterhaltungselektronik eingesetzt

Nach Recherchen von Meyer [104] existieren zwar recht unterschiedliche Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Nd-haltigen Produktionsresten, aber es war bis 2012 noch kein Verfahren zum Recycling von Altmagneten bekannt. Ob man jedoch beim Aufbau von Recyclingverfahren für SE-haltige Permanentmagnete auf die Erfahrungen bei der Aufarbeitung der Produktionsrückstände zurückgreifen wird, scheint fraglich. Diese Strategie verlangt eine strikte mechanische Vortrennung vom übrigen Geräteschrott.

**Tabelle 7.7: Auswahl von Recyclingverfahren zur Aufarbeitung von Nd-Abfällen**

Pos.	Material	Verfahren	Gewinnung von	Literatur
1	Nd-Metallspäne	basisch mit NaOH	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	[103]
2	Nd-Magnetschlamm	Elektrolyse und Fällung mit HF	$\text{NdF}_3$	[103]
3	Nd-Fe-B-Altmagnete	Extraktion mit Mg 973 [K]	Nd	[111]
4	Nd-Fe-B-Altmagnete	Extraktion mit Ag bei 1273-1573 [K]	Nd	[106]
5	Nd-Produktionsabfälle	Extraktion mit $\text{NH}_4\text{Cl}$ > 600[K]	$\text{NdCl}_3$	[109]
6	Ni-beschichtete Magnetabfälle	3 Mol HCl und 0.2 Mol Oxalsäure	Nd-Oxalat bzw. $\text{Nd}_2\text{O}_3$	[110]
7	Nd-Fe-B-Altmagnete	$\text{H}_2$ -Behandlung	$\text{NdH}_{2,7}$	[165]
8	Festplattenzerlegung	Trommelmühlen		[107]

Die ersten Versuche zur maschinellen Zerlegung von Festplatten durch Einsatz von Trommelmühlen werden von [107] beschrieben, die Entfernung von Epoxidharz- und anderen Kunststoffüberzügen in [108]. Für die chemische Aufarbeitung der Permanentmagnete existieren ganz unterschiedliche Verfahren: u. a. der Nassaufschluss mit NaOH und die Ausfällung des Nd als  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Greenberg-Verfahren [103]) oder die Elektrolyse der Nd-haltigen Schlämme mit anschließender Ausfällung des Nd in Form von  $\text{NdF}_3$  (Tab. 7.7, Pos. 1 und 2). Weiterhin werden verschiedene Extraktionsverfahren mit flüssigen Metallen, die Legierungen mit Nd bilden, wie z. B. Mg oder Ag beschrieben (Tab. 7.7, Pos. 3 und 4), sowie Extraktionen u. a. mit HCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Tab. 7.7, Pos. 5 und 6). Einen ungewöhnlich einfachen und Umwelt schonenden Vorschlag machen Walton und Williams [165]. Durch Behandlung von Nd-Fe-B- Altmagnete mit Wasserstoff unter Normaldruck erzwingen sie eine Versprödung und damit eine Pulverisierung des Materials.

### 7.5.2 Aufschlüsse für Reststoffe nach thermischer Vorbehandlung

Es wurde im Kap.7. 4 gezeigt, dass nur eine Vorsortierung von Elektronikschrott die Möglichkeit schafft, SE-Metalle daraus zurückzugewinnen, eine Vermischung mit anderem Müll dagegen zu der bereits gerätebedingten Verdünnung eine weitere Abreicherung der SE ergibt. Für die Zerstörung und Beseitigung der Matrix Ma bieten sich zwei Verfahren an: die mechanische Zerlegung in einzelne Bauteilgruppen bzw. die thermische Zersetzung der Materialien. Dass eine thermische Behandlung SE-haltiger Materialien prinzipiell verlustarm möglich ist, wurde durch den Betrieb der Phosphoröfen mit Betriebstemperaturen von 1500 bis 1700 [°C] in Piesteritz jahrzehntlang technisch demonstriert (Kap.5.2). Vorteil der erstgenannten Recyclingstrategie wäre die Möglichkeit einer Zweitnutzung einzelner elektronischer Baugruppen, Nachteil ein kaum vorteilhafter Aufwand an manueller Arbeit bei der Zerlegung der Geräte. Der Vorteil einer thermischen Behandlung besteht dagegen in einer wesentlichen Volumenreduzierung des Entsorgungsmaterials, also Minimierung der Matrix Ma. Für beide Verfahren fehlen jedoch die logistischen Voraussetzungen der Erfassung und Zwischenlagerung der SE-Sekundärmaterialien. .

**Tabelle 7.8: Schmelzpunkte und Normalpotentiale einiger Chloride**

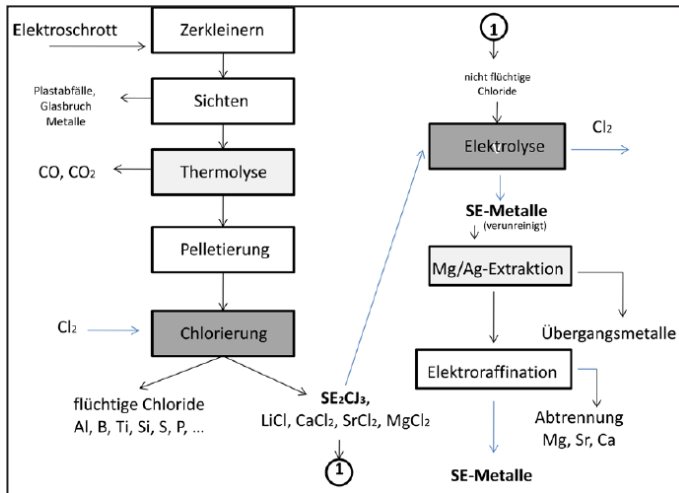
Pos.	Verbindung	Schmelzpunkt in [°C]	Pos.	Verbindung	Schmelzpunkt in [°C]	Normalpotenzial in [V]
1	SCl <sub>2</sub>	-122	9	FeCl <sub>3</sub>	306	-0,04
2	BCl <sub>3</sub>	-107,3	10	ZrCl <sub>4</sub>	437	-1,5
3	SiCl <sub>4</sub>	-68,74	11	CuCl <sub>2</sub>	598	+0,34
4	TiCl <sub>4</sub>	-24,8	12	LiCl	605	-3,04
5	POCl <sub>3</sub>	1,25	13	FeCl <sub>2</sub>	674	-0,45
6	GaCl <sub>3</sub>	83	14	MgCl <sub>2</sub>	714	-2,37
7	AlCl <sub>3</sub>	180	15	CaCl <sub>2</sub>	772	-2,87
8	NbCl <sub>5</sub>	208,3	16	SrCl <sub>2</sub>	874	-2,89
			17	SE <sub>I</sub>	588 - 892	-1,99 bis -2,38

leicht flüchtige Chloride

Doch wie bereitet man die nach einem thermischen Zersetzungsprozess anfallenden Aschen oder Schlacken auf? Bei der Verarbeitung der unterschiedlichen

SE-Mineralien wurden verschiedene Erz-Aufschlüssen vorgestellt (Kap. 5.1). Es stellt sich nun die Frage, welches der genannten Verfahren für die Aufarbeitung von Schlacken oder Aschen aus der thermischen Behandlung von vorsortierten Elektroaltgeräten wohl am geeignetsten ist. Sie beantwortet sich wiederum aus der Art der zu erwartenden anderen Begleitelemente.

Die Aufarbeitung der Thermolyserückstände durch die an sich bekannte Heißchlorierung [81] bietet einige strategische Vorteile (Abb. 7.3). Die bei der Thermolyse mit entstehende Kohlenstoffmatrix stört den Chlorierungsprozess nicht, sondern wirkt sogar positiv, da die Verdrängung des Sauerstoffes aus oxidischen Bestandteilen durch das Chlor leichter verläuft, wenn der freigesetzte Sauerstoff sofort an Kohlenstoff gebunden wird und gasförmig als CO bzw. CO<sub>2</sub> den Reaktionsraum verlässt.. Die entstehenden Metallchloride fallen zudem wasserfrei und ohne Beimengungen an Oxiden oder Oxidchloriden an. Ferner ist eine ganze Anzahl von zu erwartenden Elementchloriden der Begleitelemente flüchtig. Sie lassen sich beim Chlorierungsprozess thermisch abreichern (Tab. 7.8, Spalte 3 und 6). Schließlich kann man bei der anschließenden Elektrolyse der Chloride einen Teil des Chlors wieder zurückgewinnen, also einen Chlorkreislauf betreiben. Sicher ist das dabei entstehende SE-Metall-Gemisch noch mit anderen Metallen der nichtflüchtigen Chloride verunreinigt, z. B. mit Mg, Ca, Sr oder Ba (Tab.7.8, Pos.14 - 16), möglicherweise aber auch mit einigen weniger flüchtigen Übergangmetallchloriden. Die genannten Erdalkali-Elemente werden u. a. über mitunter recht kleine, durch eine Vorsortierung kaum zu entfernende elektronische Bauteile wie Kondensatoren, Bauelemente aus magnetoresistiven Materialien oder Granate unvermeidlich mit eingeschleppt. Dennoch erscheint die beschriebene Anreicherung für die SE-Gewinnung aus dem Thermolysegut dann ökonomisch und umweltverträglich, wenn die Ausbeute an SE größenordnungsmäßig etwa die des Monazitsandaufschlusses (ca. 92%) erreicht (Kap.5.2).



**Abbildung 7.3 :Aufarbeitung von Pyrolyserückständen aus Elektroaltgeräten**

Durch die Höhe der gewählten Betriebstemperatur der Heißchlorierung lässt sich die Menge der mitgeschleppten Nicht-SE-Elemente steuern. Hohe Temperaturen bedeuten geringere Spuren an Zr, Fe oder Al, aber eben auch höhere Energiekosten. Eine Entscheidung über die Chlorierungstemperatur kann deshalb letztlich nur aus einer Ausbeute-Kosten-Analyse für konkrete Stoffzusammensetzungen getroffen werden.

Nach der Chlorierung und anschließenden Elektrolyse besteht durch Metall-Extraktionen die Möglichkeit, einige mitgeschleppte Fremdmetalle abzutrennen oder Reste der Elemente von Mg, Ca, Sr durch Elektroaffination [163] aus den SE-Elementen zu entfernen. So bilden u. a. auch einige Übergangsmetalle teilweise schwerflüchtige Chloride. Elemente der Übergangsmetalle lassen sich durch eine Ag- oder Mg-Extraktion später von den SE-Elementen trennen, da sie mit Ag (Mg) keine **Legierungen** bilden können. Beide Extraktionen werden als Aufarbeitungstechnologie bei der Wiederverwertung von Nd-Abfällen bereits praktiziert (Tab. 7.7).

**Tabelle 7.9: Elementverteilung nach Aufschlussverfahren**

Pos.	Elemente	Herkunft ) <sup>1</sup>	Aufschluss durch Heißchlorierung	Aufschluss mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	1. Hauptgruppe Li, Na	2, 4	Feststoffe	löslich
2	2. Hauptgruppe Mg, Ca, Sr, Ba	2, 5, 6, 11, 12	Feststoffe	Feststoffe
3	3. Hauptgruppe B, Al, Ga	1, 3, 5, 7, 8	flüchtig	löslich
4	4. Haupt.- u. Nebengr. Si, Tr, Zr	2, 12	flüchtig	Feststoff
5	1. u. 2. Nebengruppe Cu, Hg	8, 11	teils flüchtig	löslich
6	6. u. 7. Nebengruppe Cr, Mo, Mn	1, 11	teils flüchtig	löslich
7	8. Nebengruppe Fe, Co, Ni	1, 8, 9, 10, 11, 13	Feststoffe, teils flüchtig	löslich

)<sup>1</sup> 1YAG- oder YIG-Strukturen, " Dioden, 3 Plasmafernseher und SE-Aktivatoren, 4 UP-Konverter, 5 Nachleucht pigmente, 6 Szintillationskristalle, 7 LED-Beschichtungen, Magnete, 9 magnetooptische Bauteile, 10 Sensoren, 11 Ferrite, 12 Kondensatoren, 13 Akku, — Elemente durch Vorsortierung entfernen

Kleine Mengen an Mg, Ca oder Sr können aus den SE destillativ abgetrennt werden. Die Siedepunkte von Mg mit 1100°C, Ca 1439°C und Sr 1366°C liegen deutlich niedriger als die der SE-Elemente, wobei lediglich das Element Yb mit einem Siedepunkt von 1469°C eventuell mit abgereichert werden würde.

Bei Alkali- und Erdalkali-haltigen SE-Schrottchargen besteht die Möglichkeit, nach dem Cl-Aufschluss eine Abtrennung der Störelemente durch eine Oxalsäurefällung vorzunehmen. Damit werden zwar SE- und Störelemente voneinander getrennt, aber mit der Lösung der Oxalatniederschläge und der erneuten Herstellung der SE-Chloride bzw. -oxychloride als Elektrolyserohstoffe erfordert diese Verfahrensvariante wesentlich höhere Prozesskosten. Der Vorteil der Heißchlorierung, wasserfreie SE-Chloride zu liefern, wird verschenkt. Deshalb ist einer sorgfältigen Vorsortierung der Elektroaltgeräte vor einer Nachreinigung durch eine chemische Umfällung der Vorzug zu geben. Hoch Ca-haltigen Elektroschrott sollte man dagegen nicht durch eine Heißchlorierung aufarbeiten, sondern durch einen Aufschluss mit Schwefelsäure recyceln (Tab. 7.9, Spalte 5). Bei diesem Aufschluss lassen sich die Erdalkalien als schwerlösliche Sulfate eliminieren. Nachteil dieses Aufschlusses ist, dass man durch

mehrere weitere chemische Verfahrensschritte die Elemente B, Al, Si Ti und Zr sowie die Übergangselemente in Form von Oxoverbindungen vor der Elektrolyse abtrennen muss. Dieses Elementkonglomerat bildet dann u. U. einen nicht weiter verwendbaren Zwangsanfall zur Reststoffdeponierung.

### 7.5.3 Recycling von Leuchtstoffen aus Altlampen

Für die Entsorgung von Altlampen sind folgende Recyclingverfahren geeignet:, das Schredderverfahren, das Kapp-Trenn-Verfahren für Leuchtstoffröhren bzw. Glasbruchwaschanlagen [112]. In der Regel separiert man drei Fraktionen, die aus 80 bis 90% Glasbruch, 7-14% Metall- und Kunststoffabfällen und 1 bis 3% Hg-haltigen Leuchtstoffpulver bestehen. Nur bei den Glasbruchwaschanlagen besteht die Möglichkeit der SE- bzw. Hg-Rückgewinnung.

**Tabelle 7.10: Zusammensetzung von Leuchtstofflampen nach Richter [143]**

Pos.	Metalloxid	Anteil in %	Pos.	Metalloxid	Anteil in %
1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,7	9	MgO	0,7
2	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	10	CaO	35,5
3	CeO <sub>2</sub>	1	11	SrO	0,2
4	GdO <sub>3</sub>	0,2	12	BaO	0,6
5	TbO <sub>3</sub>	0,9	13	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
6	AlO <sub>3</sub>	11,1	14	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,7
7	MnO <sub>2</sub>	0,7	15	Cl	0,4
8	Hg	0,26			

Meist wird der Hg-haltige Leuchtstoffpulverrest mit den darin enthaltenen SE-Verbindungen als Sondermüll in Bergwerke eingelagert und geht damit für eine weitere Nutzung verloren. Doch das eigentliche Problem besteht im Moment darin, dass nur etwa 10% der Lampen aus den privaten Haushalten von den Sammelstellen erfasst werden, der überwiegende Teil landet infolge Unkenntnis der Lampenbesitzer im Hausmüll. Durch den verstärkten Einsatz von Energiesparlampen und LEDs steigt diese Verlustmenge stetig.

Nach einer von Richter [143] vorgelegten Analyse ergibt sich, dass der Glasbruch von Leuchtstofflampen einen hohen Anteil an Erdalkali-Elementen enthält. Eine



Aufarbeitung dieser Sekundärstoffe kann deshalb nur über einen Schwefelsäureaufschluss verbunden mit einer Ausfällung der Erdalkali-Sulfate erfolgen. Dabei beträgt der Anteil Leuchtstoffen in einer 63 cm Bildröhre nur ca. 0,023% [146], der Anteil der wieder gewinnbaren SE ist noch etwas geringer.

Die Wiederaufarbeitung der Leuchtkörper zur Rückgewinnung der SE-Materialien vollzieht sich in den nachfolgend aufgeführten 6 Schritten:

- mechanische Trennung von Glaskörper und metallischer Schraubfassung
- Abtrennung der Halogenphosphate
- Extraktion des Glaskörpers mit Säuren zur Gewinnung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$
- Extraktion schwerlöslicher Leuchtstoffe, z. B. der SE-Phosphate
- alkalische Aufschluss der Eu- bzw. Tb-dotierten Aluminate und
- Ausfällen der im Schritt 2 bis 5 erhaltenen Filtrate mit Oxalsäure sowie der thermischen Zersetzung der Oxalate zu den Oxiden (Abb. 7.4).

An der Bergakademie in Freiberg in Sachsen laufen am Institut für NE-Metallurgie und Rohstoffe Versuche zur Erprobung verschiedener nasschemischer Recyclingtechniken zur Wiedergewinnung von SE [75]. Technisch ausgereift scheint bereits ein Verfahren zum Recycling von Entladungslampen der Fa. Rhodia in Frankreich zwecks Rückgewinnung der SE-Elemente zu sein. Im Jahre 2012 wurde der Probetrieb aufgenommen. Seine Verarbeitungskapazität ist für das Jahr 2013 mit 2500 [t/a] Leuchtstoffpulver konzipiert. Auch die Fa. Osram hat ein Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Altlampen zum Patent angemeldet [72].

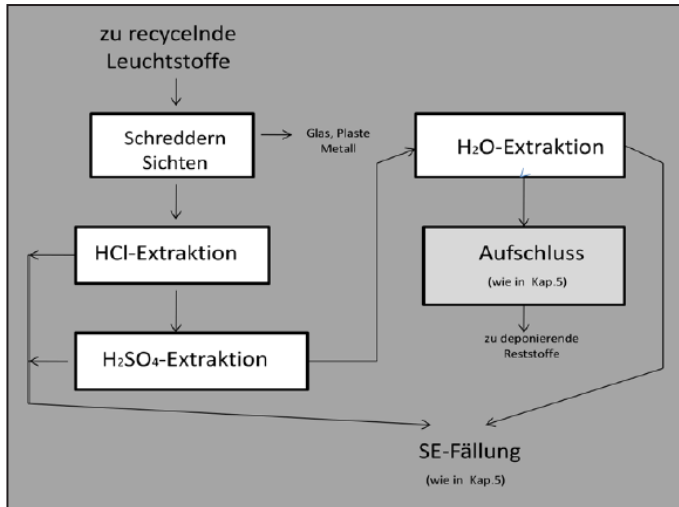


Abbildung 7.4: Aufschlussverfahren zum Recycling von SE-haltigen Leuchtstoffen

### 7.5.4 Recyclingvorschlag für keramische Werkstoffe

Feststoffelektrolyte von Energie-Speichern, Dentalkeramik oder  $\lambda$ -Sonden besitzen eine Gemeinsamkeit, eine  $\text{ZrO}_2$ -Keramik, deren Gefüge mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mechanisch stabilisiert ist. Die eingesetzten Mengen an Y liegen, wie erwähnt (Kap. 6.4.5), im %-Bereich. Sie sind also wesentlich höher konzentriert als in den entsprechenden Mineralien. Die Matrixelemente wären vor allem das Zr, neben metallischen Beimengungen aus Übergangselementen, eine Matrix, die sich bei einer nasschemischen Wiederaufarbeitung durchaus vom chemisch-technologischen Standpunkt aus betrachtet, beherrschen ließe.

Speziell die Keramikkörper von Abgaskatalysatoren von etwa 1,3 Mio. Altfahrzeuge im Jahr werden zwar größtenteils recycelt, vor allem deshalb, weil sie 1 - 3 [g] pro Katalysator an Metallen der Platingruppe (Pt, Pd oder Rh) enthalten und diese Menge etwa 50% der heutigen Weltbergbauproduktion ausmacht [74]. Bei dem dann folgenden Hochofenprozess besteht jedoch nicht die Möglichkeit, die ebenfalls enthaltenen Elemente Y und Ce wieder zu gewinnen. Langfristig muss auch für diese

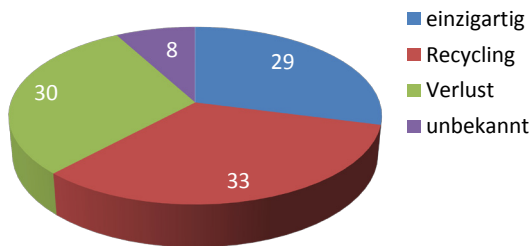
Keramikbauteile eine ökonomisch tragfähige Recyclingstrategie entwickelt werden, denkbar wäre ein Chloraufschluss, wie unter Kap 7.5.2 beschrieben, da Zr- und SE-Chloride thermisch voneinander trennbar sind.

Noch wesentlich komplizierter gestaltet sich das Recycling SE-haltiger Ferrite. In den Granatstrukturen treten zwar die Elemente **Y**, **Gd**, mitunter **Sm**, **La**, **Dy** oder **Tb** als Hauptbestandteile auf. Der überwiegende Anteil an SE-Elemente dient jedoch zur Dotierung, wobei SE-Mengen <100 ppm zum Einsatz kommen. Bedenkt man noch, dass diese Bauteile in den Geräten nur zu 0,1 bis 1 Masse-% vorkommen, so führt das zu einer Gesamtverdünnung, die unter den Gehalten der SE in Erdbodenproben liegt (Tab. 7.3). Deshalb erscheint eine Rohstoffrückgewinnung der SE aus dem Schreddergut kompakt zerstörter Elektronikaltgeräte völlig unökonomisch. Da man einerseits auf diese Dotierungselemente wegen ihrer einzigartigen Wirkeigenschaften nicht verzichten kann, andererseits die Zahl elektronisch-optischer Applikationen wächst, müssen für das Recycling solcher Geräteteile eigene Recyclingstrategien erarbeitet werden.

## 7.6 Alternativen zum Verbrauch von Seltenen Erden

29% der im Jahre 2012 verarbeiteten SE entfielen auf Produktapplikationen, bei denen ihre einzigartigen optischen bzw. magnetische Eigenschaften genutzt wurden. Für diese Applikationen können die verwendeten SE-Elemente natürlich nicht durch andere Elemente des PSE ersetzt werden. Dennoch zeigt der Einsatz Halbleiter basierter statischer Speicherelemente, dass der bislang dominierende dynamische Zugriff auf Daten durch die HDD-Technik prinzipiell ersetzbar ist und damit der Nd-Verbrauch für Nd-Fe-B-Magnete von Schwingspulenmotoren bei Diskettenlaufwerken sinkt. Substitution und Einsparung von SE-Elementen bedeutet also vor allem das Suchen nach alternativen Applikationstechniken. Während mit dem Einsatz der solid-state-driver diese neue Technik bereits verfügbar ist, zeichnet sich mit der atomistischen Spin-Speicherung eine weitere neue, Material sparende Datentechnologie ab. So gelang es einem internationalen Forscherteam, eine Spineinstellung eines Ho-Atoms auf einer Pt-Oberfläche fixiert, bei 4,4 K mehrere Minuten stabil zu halten [166]. Damit nimmt der Traum, ein Bit auf nur einem einzelnen Atom zu speichern und damit der Bau von Quantencomputern Realität an. Letztlich könnten solche zukünftigen Speichermedien mit einem millionenfach verringertem Materialeinsatz gefertigt werden.

Dennoch kommt man langfristig um den Aufbau eines Recyclingsystems für SE nicht um hin. Im Jahre 2012 wurden leider nur etwa 33% der eingesetzten SE recycelt. Davon entfallen 17% auf Katalysatoren in der chemischen Industrie, die fortlaufend wieder regeneriert werden, 2% auf Polituren sowie 14% auf Akkumulatoren für den Elektroantrieb [123]. Aber auch ca. 30% der eingesetzten SE dienen Applikationen, deren Produkte nur ein Mal genutzt werden und mitunter gar nicht recycelfähig sind. Hierzu gehören die Spezialgläser mit 7%, die Keramiken mit 5%, einige Metalllegierungen mit 9% und Polituren mit 9%. Über den Rest von ca. 8% lassen sich keine expliziten Angaben zum Stand oder den Möglichkeiten eines Recyclings treffen.



**Abbildung 7.5 : Recyclbarkeit oder Substitution von SE-Materialien**

Blau: 7% Leuchtstoffe + 22% Magnete, Rot: 17% Katalysatoren + 2% Polituren + 14% Akkus, Grün: 9% Polituren + 7% Gläser + 5% Keramiken, Metalllegierungen + 9% Lila: 8% sonstige

### 7.6.1 Nichtsubstituierbare SE-Applikationen

In dieser Applikationsklasse stecken eigentlich alle innovativen Produkte, die in den nächsten Jahren eine moderne Technologie-Gesellschaft prägen werden und deren Produktion zurzeit hohe Zuwächse zu verzeichnen hat. D. h. das Recycling solcher Altgeräte und -materialien entwickelt sich zur Überlebensstrategie einer jeden Industriegesellschaft. Es handelt sich um die SE-Rückgewinnung von:

- Energiesparlampen,
- Lichtleitkabeln,
- miniaturisierten Permanentmagneten,
- Ferriten und Bauteilen aus Lasergeräten,

- magnetooptischen Speichermaterialien,
- alle Art von Monitoren,
- pn-LEDs,
- Windrädern,
- Kompaktdisk und
- in Zukunft Kühlgeräten auf Basis des magnetokalorischen Prinzips.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen, besitzen die genannten Applikationen eine Gemeinsamkeit, dass die in ihnen eingesetzten SE wegen ihrerwerkeigenschaften durch andere Elemente nicht, bestenfalls durch die Entwicklung völlig anderer Applikationstechniken substituierbar sind.

### **7.6.2 Wiederverwendung und Ausleihdienste für SE-haltige Elektrogeräte**

Die Vorsortierung elektronischer Baugruppen aus Elektroaltgeräten ist bereits im Kap. 7. 4 angedeutet worden. Entweder werden diese Arbeiten von einem qualifizierten, staatlich subventionierten Entsorgungsdienst übernommen oder es bilden sich Reparaturdienste, die solche Arbeiten zur Ersatzteilbereitstellung mit übernehmen. Natürlich wären diese Firmen langfristig auch dazu zu gewinnen, für Elektrogeräte aller Art (Bohrmaschinen, Rasenmäher, Kompressoren usw.) einen Ausleihdienst einzurichten. Es ist nicht einsehbar, dass jeder Haushalt eine Handbohrmaschine oder dergleichen Maschinen separat vorhält, die im Jahr ein bis zwei Mal zur Anwendung kommen. Volkswirtschaftlich sinnvoller erscheint dagegen ein Ausleihdienstgewerbe, das gegen Pfand gewisse Geräte vorhält, ausleiht, repariert und schließlich sinnvoll unter Rückgewinnung gewisser Baugruppen entsorgt. Ein solcher kombinierter Reparatur-, Ausleih- und Demontagedienst wäre volkswirtschaftlich und ökologisch durchaus vertretbar, weil er Ressourcen schonend operiert. Aber auch unabhängig davon, ob es zum Aufbau eines Reparatur- und Ausleihdienstes kommt, würde ein Pfandsystem für SE-haltige Produkte das Recyceln positiv beeinflussen und die Bevölkerung überhaupt erst ein Mal für die Recycling-Problematik sensibilisieren.

### **7.6.3 Zu vermeidende SE-Applikationen und Suche nach Alternativen**

Für einige SE-Applikationen zeichnen sich überhaupt keine Recyclingmöglichkeiten ab. Eine Silvesterrakete verstreut ihre bunte Farbenpracht in der Luft, die Reste fallen zu Boden und sind nicht mehr zu finden. Diese Applikation könnte man eventuell

verbieten. In der Schweine- und Kälbermast lassen sich SE-Elemente erfolgreich nutzen [8], aber nicht recyceln. Auch ein solcher Einsatz ist niemals nachhaltig und sollte ebenfalls untersagt werden.

Nicht recycelbar sind SE-Farbpigmente von Gläsern, Keramiken oder Emailen. Nach Gebrauch gelangen sie über den Hausmüll auf Restmülldeponien. Die enthaltenen SE-Materialien lassen sich daraus auch wegen der sehr hohen Verdünnung nicht wieder zurückgewinnen. Auch für solche Applikationen muss man deshalb nach Alternativen suchen. Für Porzellanfarben existiert heute bereits eine Vielzahl organischer Farbpigmente, aber auch andere für hohe Brenntemperaturen stabile, billigere anorganische Pigmente sind einsetzbar. Auch für die Dentalkeramik oder die Keramik für Kondensatoren wären sicherlich alternative Keramikpulver mit ähnlichen Festigkeiten oder dielektrischen Eigenschaften, wie sie die  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -Gemische besitzen, zu entwickeln. Diese Applikationen basieren letztlich nicht auf den spezifischen Elementeigenschaften der SE.

**Tabelle 7.11: Auswahl verlorener SE-Materialien**

Pos.	Applikation	Anfallmatrix/(Ort)	denkbare Alternative
1	Porzellanfarben	Hausmüll	organische Farbpigmente
2	Dentalkeramik	Krematorium, (Friedhof)	SE-freie Keramiken
3	SE-Kondensatoren	nicht verwertbarer Elektroschrott	alternative Oxidgemische
4	Zündsteine	Hausmüll	Piezo-Zündfunken
5	Pyrotechnik	Erdoberfläche	Verbot
6	Kontrastmaterial	Abwasser	organische Paramagnetika
7	Verschiebungsreagenzien	Chemikalienabfall	stärkere Magnetfelder
8	UV- Schutz-Gläser für Nahrungsmittel	Glasbruch	andere Metallionen

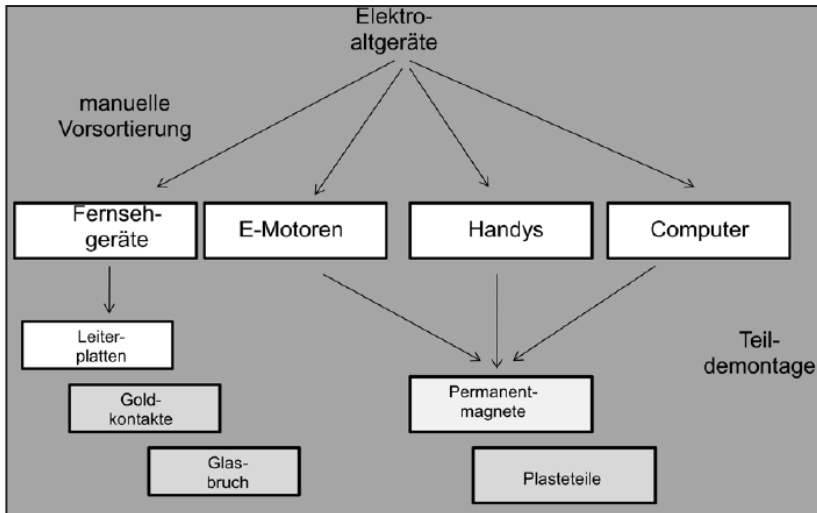
Zündsteine haben sicherlich eine lange, erfolgreiche Tradition, aber ein Zündfunke lässt sich heute auch mittels **Piezoeffektes** erzeugen. Insofern ist der Gebrauch von Zündsteinen, der letztlich immer einen Verbrauch darstellt, nicht zwingend notwendig.

Schwieriger erscheint dagegen die Substitution von **Gd**-haltigen Kontrastmitteln bei der **MRT**-Diagnostik. Ein Mal gehen bei dieser Applikation nur sehr geringe Gd-Mengen verloren, allerdings aber mit steigender Tendenz. Zum Anderen erfolgt der

Einsatz in dem sensiblen Bereich der medizinischen Diagnostik. Die Kontrastmittel werden nach der Untersuchung vom Körper ausgeschieden und gelangen, wie unter (Kap. 6.7.3) beschrieben, ins Abwasser. Dort reichern sie sich schließlich in den Flüssen an. Letztlich stellt diese Applikation vor allem ein ökotoxikologisches Problem dar. Der Einfluss auf Mensch und Natur ist bisher kaum abschätzbar. Das schnelle Relaxieren kernmagnetisch angeregter Wassermoleküle ließe sich bei der MRT-Diagnose möglicherweise auch durch andere **paramagnetische** Stoffe auslösen. Auch die in der Kernresonanzspektroskopie mitunter noch genutzten Verschiebungsreagenzien verlieren ihre Bedeutung bei immer größer werdenden Auflösungsvermögen der Spektrometer, bzw. durch die Anwendung der 2D-Technologie. Natürlich könnte man diese Chemikalien nach erfolgter Messung auch separat einsammeln.

## **7.7 Vergleich von Bergbau und Urban-mining**

Die Verdünnungsproblematik verdeutlicht, dass sich entsprechend alter bergmännischer Erfahrung nur aus einem gut vorsortierten Gemenge die Metalle mit ökonomischem Vorteil gewinnen lassen. Was beim bergmännischen Abbau die Abtrennung der Gangart zur Gewinnung des angereicherten Erzkonzentrates, also die Erzwäsche darstellt, sollte beim Recyceln die sortengerechte Erfassung der Altgeräte werden. Die bisher praktizierte Abtrennung der Elektroaltgeräte vom restlichen Hausmüll reicht für das Recycling der SE nicht aus.

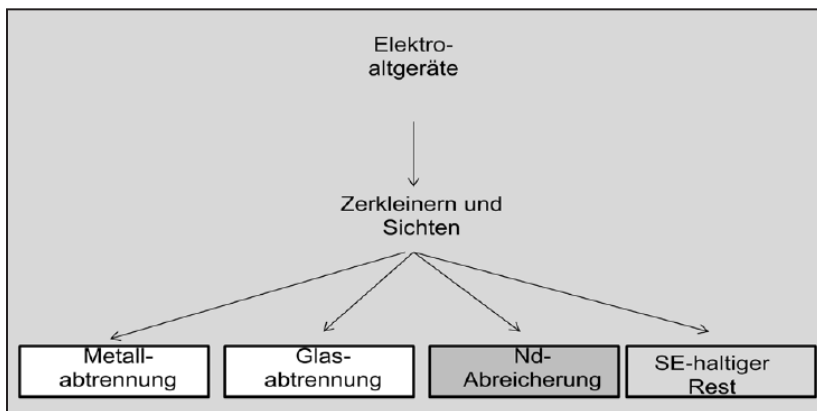


**Abbildung 7.6: Recycling von Elektroaltgeräten: Vorsortierung und Teildemontage**

Sinnvoll erscheint es, wie bereits praktiziert, Leuchtkörper getrennt zu erfassen. Aber aus der Sicht der anschließenden nasschemischen Aufarbeitung gehören in diese Klasse von Sekundärmaterialien auch die SE-haltigen Bildröhren der Farbfernsehergeräte und andere Glasmonitore. Ihre Wiederaufarbeitung kann ebenfalls nur nasschemisch durch einen Sulfataufschluss erfolgen, da sie zu hohe Mengen an Alkali- und Erdalkalitionen besitzen. Ferner gehören in diese Recyclingklasse die Produktionsreste und nicht mehr verwendeten Glasfaserkabel. Letztlich erscheint die Vereinigung aller glasartigen SE-Altmaterialien für eine gemeinsame nasschemische Wiederaufarbeitung über einen Sulfataufschluss sinnvoll.

Eine gut organisierte Vorsortierung, wie unter Kap. 7.3 ausführlich dargestellt, stellt den ersten Schritt im Elektroaltgeräte-recycling dar (Abb. 7.6, oberer Teil). Der zweite Schritt im Recycling der Elektroaltgeräte bildet die Teildemontage. Sie beinhaltet u. a. den Ausbau von Goldkontakten, Leiterplatten, der Permanentmagnete, aber auch das Entfernen der Plastumhüllungen von Gehäusen zwecks Volumenreduzierung. (Abb.7.6 unterer Teil). Zu diesem Arbeitsschritt gehört u. a. ferner das „Entzinnen“ der Leiterplatten durch ein Wärmebad zur Sn-Rückgewinnung.





**Abbildung 7.7: Recycling von Elektroaltgeräten - dritter Schritt: Zerkleinern und Sichten**

Im dritten Recyclingschritt wird dieses vorsortierte Recyclinggut geschreddert und gesichtet. Dabei sollen vor allem metallische Bestandteile, wie z. B. Cu-Kabel oder Kleinsenteile entfernt werden. Die Aussortierung muss im Gegensatz zur Vorsortierung nicht manuell, sondern kann maschinell erfolgen. In der metallhaltigen Fraktion wäre durch Einsatz von Magnet-Sensoren (Kap. 6.3.5) eine Trennung Nd-haltiger Permanentmagnete von herkömmlichen Permanentmagneten vorstellbar.

Dass ein Vergleich zukünftiger Recyclingstrategien mit der bergmännischen Aufarbeitung der Erze durchaus sinnvoll ist, zeigen allein die Mengenbilanzen beider Gewinnungsarten. Die Fundstätte Storkwitz wird nach bisheriger Kenntnis dann als Bergwerk aufgefahren, wenn eine Mindestmenge von etwa 80T [t]  $\text{SE}_2\text{O}_3$  prospektiert werden kann. Bei einer geplanten Produktionsdauer von etwa 12 bis 20 Jahren ist in Storkwitz eine Ausbringung von 3 bis 4T [t/a] an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  vorgesehen. Bei einem Mindestgehalt von > 0,4% müssen dabei eine Gesamtfördermenge von etwa 2 105 [t/a] Erz vermischt mit Gangart bewegt werden. 7 105 [t/a] an Elektroschrott fallen in Deutschland derzeit an, eine Menge, die größenordnungsmäßig der jährlichen Fördermenge von Storkwitz gleich kommen würde. Beträgt der Anteil an  $\text{SE}_2\text{O}_3$  in den vorsortierten Elektroaltgeräten nur 1000 ppm (am Gehalt von Nd in Handys abgeschätzt), so entspricht das einem  $\text{SE}_2\text{O}_3$ -Äquivalent von 700 [t], also fast einem Viertel der geplanten Jahresproduktion des Storkwitz-Vorkommens. Zum Unterschied zu Storkwitz wäre aber das Aufkommen an Elektroaltgeräten zeitlich nicht beschränkt, während sich der bergmännische Abbau in Storkwitz auf eine endliche Zeitspanne

erstreckt. Eine nachteilige ökonomische Belastung bringt beim bergmännischen Abbau die Wartung der Spülhalden, gegebenenfalls das Verwahren der radioaktiven Begleitelemente U und Th auch viele Jahre nach der eigentlichen Förderung mit sich. Diese Arbeiten entfallen beim Recyceln von Elektroaltgeräten.

**Tabelle 7.12: Vergleich von Operationen beim Urban-mining und Bergbau**

Pos.	Recycling-Operationen	Erzabbau (z.B. Neuaufschluss Storkwitz)
1	sortengerechtes Sammeln	Erzabbau
2	Schreddern	Mahlen
3	mechanische Trennung (Reduzierung der Matrix $M_a$ )	Erzwäsche (Abtrennung der Gangart)
4	Thermolyse (Beseitigung organischer Reste)	
5		Wartung der Spülhalde
6	Nassaufschluss	Nassaufschluss
7		Verwahrung radioaktiver Begleitelemente
Mengenvergleich		
8	Gesamtmenge: $7 \cdot 10^5$ [t/a]	$\gg 2 \cdot 10$ [t/a]
9	Gehalt an $SE_2O_3$ : 1000 ppm	> 1000 ppm + Niob
10	zeitlich unbegrenzt	begrenzt auf 10 Jahre

Trotz einiger Gemeinsamkeiten gibt es zwischen dem Urban-mining und dem klassischen Bergbau einen kleinen, aber wesentlichen Unterschied. Beim herkömmlichen Bergbau ist die Elementzusammensetzung des Fördergutes durch die Zusammensetzung der Mineralien vorgegeben. Sie kann bestenfalls durch die Erzwäsche zugunsten einer Erzanreicherung geringfügig verändert werden. Beim Urban-mining mischt der Mensch das Sekundärmaterial und damit die Elementzusammensetzung bzw. kann durch Aussortieren von Altmaterialien bestimmte Elemente meiden. Bei einem Aufschluss der Sekundärmaterialien durch eine Heißchlorierung sind z. B. die nicht flüchtigen Alkali- und Erdalkali-Elemente denkbar ungeeignet. Sortiert man, wie oben erwähnt, bei der Aufarbeitung von Elektroaltgeräten z. B. Leuchtstoffröhren und Fernsehröhren aus, lässt sich der Anteil an den genannten Störelementen gering halten.

## 7.8 Vorschlag für einen Standort zum SE-Recycling

Für das Recycling ausgesuchter Elektroaltgeräte zwecks Wiedergewinnung der SE, aber auch für eine zukünftige SE-Gewinnung der Nb-haltigen Erze aus Storkwitz bietet sich die Heißchlorierung an. Standorte für eine Chlorproduktion nach modernen Chlor-Alkali-Elektrolyse-Verfahren sind in Mitteldeutschland sowohl in Schkopau bei Halle als auch in Bitterfeld-Wolfen vorhanden. Eine Chlorproduktion müsste dort weder neu aufgebaut werden, noch wären langwierige Standortgenehmigungen dafür zu beantragen. Bitterfeld scheint bei der Standortauswahl insofern favorisiert zu sein, da es mit ca. 10 km Entfernung fast in unmittelbarer Nähe zu Storkwitz liegt und die Trasse der Kohlebahn vom ehemaligen Tagebau Delitzsch-Süd nach Bitterfeld über das zukünftige Grubengelände Storkwitz führt. Es bietet sich daher eine gemeinsame Aufarbeitung beider Rohstoffquellen auf dem Gelände des Bitterfeld-Wolfener Industriareals an, zumal dieser Standort vor 20 Jahren als moderner Industriepark neu konzipiert und angelegt wurde. Historisch besitzt seit Bestehen des Produktionsstandortes Bitterfeld dieser den Vorteil, dass dort schon immer NE-Metalle produziert wurden. Möglicherweise kommt obiger Vorschlag den Ambitionen der SES-AG entgegen. In ihrer Internetpräsentation [145] formuliert die SES-AG als eine Zielsetzung ihrer Bergbauaktivitäten „neben der möglichst effizienten Nutzung der eigenen Lagerstätte Storkwitz, künftige Verfahrensentwicklungen auch in anderen Seltenerden-Projekten zu vermarkten“. Dieser Vorschlag setzt allerdings voraus, dass die Fundstätte in Storkwitz arm an Sr oder Ca ist, da Erdalkali-haltige Nb/SE-Mineralien nur über einen Sulfataufschluss gewinnbar sind [45].

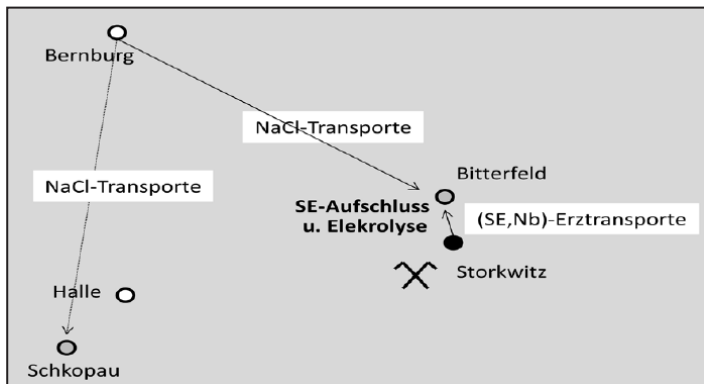


Abbildung 7.8: Standortlagen für eine SE-Wiederaufarbeitungsanlage



## 8. Spektroskopische Messverfahren zur Analytik der Seltenen Erden

### 8.1 Analytische Fragestellungen

Historisch betrachtet sind die Entstehung der Emissionsspektralanalyse und die Entdeckung der SE-Elemente **Sm** und **Dy** durch die Arbeiten des französischen Chemikers Lecoq de Boisbaudran eng miteinander verknüpft (Kap. 2). Die Emissionsspektralanalyse, auch als **AES** bezeichnet, bildete zur damaligen Zeit die einzige spektroskopische Untersuchungsmethode überhaupt und lieferte einen wesentlichen Beitrag zur Identifizierung der SE. Mit der **RFA** bzw. der **ICP-MS** stehen heute zwei weitere Analysenverfahren für die Analytik von SE-Elementen zur Verfügung. Sie liefern gegenüber der AES wesentlich signalärmere und damit übersichtlichere Spektren. Die genannten Untersuchungsverfahren werden vor allem zur Analyse der Mineralien eingesetzt (Tab. 8.1, Pos. 1), lassen sich aber auch zur Prozessüberwachung nutzen, sowohl in der Erzwäsche als auch bei den Aufschlussverfahren (Tab. 8.1, Pos. 2).

Eine weitere spektroskopische Untersuchungsmethode war für den technischen Prozess der SE-Trennung prägend, die **UV/VIS**-Spektroskopie. Erst durch den Einsatz dieser Untersuchungsmethode konnten man die einzelnen Elementfraktionen bei der Trennung der Seltenen Erden relativ schnell, „quasi just in time“ auf das gerade eluierte SE-Element überprüfen, ohne während des Trennprozesses zu „große Überfahrten“ von Elementgemischen hinnehmen zu müssen (Tab. 8.1, Pos. 2.2).

Die Reinheit einer SE-Elementcharge lässt sich auf Spuren eines ähnlichen, z. B. im **PSE** benachbarten SE-Elementes, mittels **AAS** überprüfen. Die AAS kann man im Bereich extremer Spuren deshalb gut verwenden, weil praktisch alle vorliegenden Atome für den Absorptionsvorgang zur Verfügung stehen. Bei einem Emissionsvorgang steht demgegenüber immer nur jeweils eine, bei der herrschenden Temperatur durch die **Boltzmann**-Verteilung gegebene Teilmenge der ursprünglichen Konzentration an angeregten Atomen zur Bildung des Emissionssignals zur Verfügung. Natürlich kann man die AAS-Spektroskopie auch zur Analyse von Recyclingmaterialien einsetzen, vorteilhaft dann, wenn man z. B. die Sekundärmaterialien auf das Vorhandensein eines bestimmten SE-Elements hin durchmustern möchte [104].

**Tabelle 8.1: Aufgabenstellungen in der Analytik Seltener Erden**

Pos.	Problemstellung	Untersuchungs- methode	Literatur
1	Mineralien	(AES), RFA, ICP-MS	[7, 30, 132,138]
2	Prozessüberwachung Erzwäsche, Aufschluss SE-Trennung	RFA, ICP-MS UV/VIS-Spektroskopie	[132, 135]
3	Konzentrations- und Reinheitsanalytik	AAS	[134]
4	Recyclinganalysen	AAS	[104,137]
5	Probenahme		[128, 133]
6	Messwertstatistik		[129,131,133]

Allein auf die Darstellung verschiedener spektroskopischer Verfahren beschränken sich die folgenden Darlegungen nicht. Zwei statistische Verfahren stehen am Anfang bzw. am Ende jeder Analysenserie (Tab. 8.1, Pos. 5 und 6). Zu Beginn macht sich eine Beprobungsstrategie erforderlich, besonders für inhomogene Materialien. Hierzu gehören sowohl die Mineralien als auch Proben von Recyclingmaterialien. Die Analyse wird schließlich bei Konzentrationsmessungen mit einer statistischen Betrachtung der Messergebnisse zur Charakterisierung der Reproduzierbarkeit beendet.

## 8.2 Messanordnungen

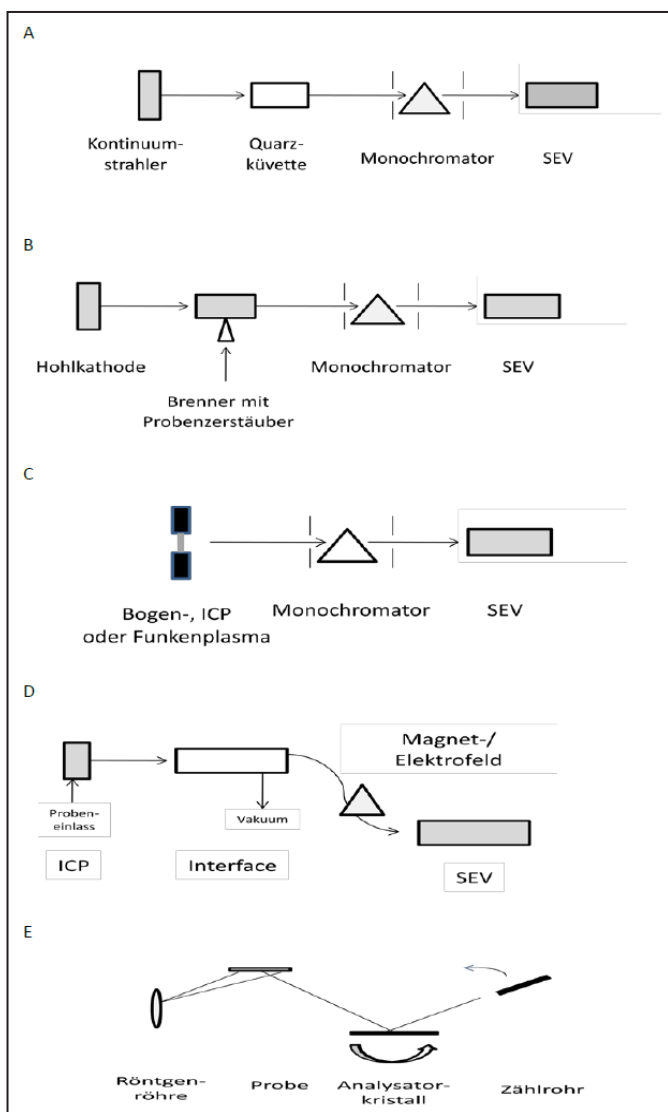
Der analytisch-spektroskopische Messvorgang stellt einen Informationsfluss aus der angeregten Probe über einen Übertragungskanal, der aus den Spektrometerbauteilen gebildet wird, zum Empfänger, dem **SEV** bzw. Zählrohr, dar. Die Geräte zur Anregung variieren je nach Untersuchungsmethode wesentlich voneinander. Das Spektrometerprinzip, also die energetische Auftrennung der Strahlung oder der Massen, vor allem die Registrierung der Signale, ist dagegen bei allen Untersuchungsverfahren relativ ähnlich (Tab. 8.2, Spalte 5).

**Tabelle 8.2: Bauteile spektroskopischer Geräte**

Pos.	Analysenmethode	Anregungsquellen	Gerät zur Wellenlängen- bzw. Massentrennung	Empfänger	physikalisches Prinzip der Anregung
1	AES	Funken-, Bogen- oder ICP- Plasma	Monochromator ) <sup>1</sup>	SEV (historisch Photoplatte)	spontane Emission
2	AAS	Hohlkathodenlampe	Monochromator ) <sup>1</sup>	SEV	Absorption von UV/ VIS-Strahlung
3	UV/VIS	Kontinuum-Strahler	Monochromator ) <sup>1</sup>	SEV (historisch Photoplatte)	Absorption von UV/ VIS-Strahlung
4	MS	ICP-Plasma	elektrische und/ oder magnetische Felder	SEV	Stoßionisation
5	RFA	Röntgenröhre	Zählrohr-Goniometer	Zählrohr	Emission von Röntgenstrahlung nach Primäranregung

)<sup>1</sup> Prismen- und Gitter-Geräte

Spektroskopie befindet sich die gelöste Analysenprobe in einer Glas- oder Quarzküvette und absorbiert Wellenlängen abhängig Strahlung im Bereich von 200 bis 1000 [nm]. Als Strahlenquelle dient ein Kontinuumstrahler, also ein thermischer Strahler oder einer Gasentladungslampe. Die Strahlung durchdringt die Küvetten mit dem gelösten Analyten und wird dabei selektiv absorbiert. Anschließend wird der Lichtstrahl im Monochromator dispergiert und mittels SEV aufgezeichnet. Für die quantitative Analyse vermisst man die Analysenprobe bei einer fest eingestellten Wellenlänge und bestimmt über die Extinktionen die Konzentration des Analyten (Kap. 8.6). Die UV/VIS-Spektroskopie kann sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung von SE eingesetzt werden (Abb. 8.1, Figur A).



**Abbildung 8.1: Apparativer Aufbau der spektroskopischen Untersuchungsmethoden**  
(A UV/VIS, B AAS, C AES, D ICP-MS, E RFA)



Bei der AAS wird die gelöste Analysenprobe in einer Acetylen - Luft- bzw. -Lachgas-Flamme oder einem elektrisch beheizten Graphitrohr verdampft. Die so gebildeten Atome absorbieren die Strahlung einer Hohlkathodenlampe. Die Hohlkathode erzeugt durch eine athermische Niederdruckentladung in einer Edelgasatmosphäre ein Emissionsspektrum des jeweiligen Elementes, dessen Konzentration im Analyten ermittelt werden soll. D. h. für jedes zu untersuchende Element wird die entsprechende Hohlkathode benötigt. Die Hauptlinie der Kathodenlampe dient als Anregungsquelle zur Atomabsorption. Der Monochromator ist auf die Wellenlänge der gewählten Hohlkathodenlampe eingestellt. Registriert wird mit einem SEV (Tab. 8.2, Pos. 2). Die AAS ist also ein ausschließlich zur quantitativen Analyse eingesetztes Analysenverfahren (Abb. 8.1, Figur B).

In der AES erzeugt man eine thermische Anregung der Probe durch ein Funken-, Bogen- bzw. ein ICP-Plasma. Das analytische Signal entsteht als spontane Emission von Lichtwellen unterschiedlicher Wellenlängen im UV/VIS-Bereich. Diese Strahlung wird mit einem Monochromator optisch zerlegt und von einem SEV aufgezeichnet. In den Anfängen der AES und sogar noch bis in die 60-er Jahre des 20. Jahrhunderts diente allerdings die Fotoplatte als Empfänger (Tab. 8.2, Pos. 1). (Abb. 8.1, Figur C).

Für Elementuntersuchungen anorganischer Materialien verwendet man in der Massenspektroskopie routinemäßig die ICP-Verdampfung und Ionisation. Dabei wird das Ionenplasma bei Normaldruck gebildet. Die Trennsysteme eines Massenspektrometers erfordern jedoch ein Hochvakuum von etwa  $10^{-6}$  Torr ( $10^{-4}$  Pa). Deshalb muss zwischen Ionenerzeugung und Trennung ein Gasseparator (0,3 bis 1 [mm] Lochblenden und Vakuum) zur Druckminderung zwischengeschaltet sein. Zum Unterschied zu den bereits genannten Spektrometern ist der SEV-Empfänger in der Massenspektroskopie mit dem Trennsystem vakuummäßig verbunden, bildet also keine separate Geräteeinheit (Abb. 8.1, Figur D).

In der RFA erzeugt man mit einer Röntgenröhre sehr energiereiche Primärstrahlen. Treffen sie auf das Probentarget, werden aus den tiefliegenden Elektronenschalen Elektronen heraus „geschossen“, aber aus höher liegenden Schalen sofort wieder aufgefüllt. Das Zurückfallen auf Kern nahe Elektronenschalen verursacht die Röntgenfluoreszenzstrahlung. Sie trifft auf den Analysatorkristall, der sich im Zentrum eines Goniometers befindet. Gemäß der **Braggschen**-Gleichung werden die einzelnen Wellenlängen in verschiedene Raumrichtungen gelenkt. Durch die Registrierung der winkelabhängigen Intensitäten mit dem Zählrohr entsteht dann das Röntgenfluoreszenzspektrum (Abb. 8.1, Figur E).

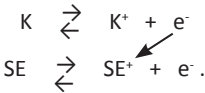
### 8.3 Anregungsarten

Bei der RFA und der UV/VIS-Spektroskopie untersucht man die Proben jeweils bei Zimmertemperaturen. Thermisch bedingte Störungen treten deshalb in den Spektren dieser beiden Analysenmethoden nicht auf.

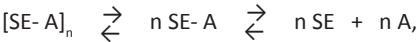
**Tabelle 8. 3: Thermische Belastung und Anregung**

Pos.	Methode	Untersuchungs- temperatur in [K]	Strahlungsanre- gung	Störung
1	RFA	< 300 (kalt)	Röntgen	keine
2	UV/VIS	< 300 (kalt)	UV/VIS	bei anorganischen SE-Verbindungen keine
3	AAS	> 1300 (heiß)	UV/VIS	bei SE 35 - 80% Ionisation
4	ICP-MS	10 <sup>4</sup> (heiß)	Ionisation	keine
5	AES	3·10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup> (heiß)	thermisch	Ionisation

Bei der AAS muss man mit einem Brenner die Probe verdampfen. Dabei liegen die angewendeten Temperaturen in einem Bereich, bei dem die SE-Elemente in einer Acetylen-Lachgas-Flamme bereits zu 35 bis 80 % ionisieren [134]. Um diesen Prozess zu unterdrücken, kann man der SE-haltigen Analysenlösung Cs- oder K-Salze zusetzen. Während die Ionisationspotenziale vom K bzw. Cs bei 4,3 bzw. 3,8 [eV] liegen, werden die SE-Elemente erst bei 5,4 bis 6,7 [eV] ionisiert (Tab. 9.6). Entsprechend dissoziieren die genannten Alkalielemente wesentlich leichter als die SE-Elemente, der Elektronenüberschuss drängt die Dissoziation der SE-Elemente zurück:



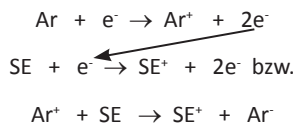
Bei der ICP-Anregung (Abb. 12.3), sowohl bei der MS- als auch bei der AES-Spektroskopie, werden mit bis zu 10<sup>4</sup> K die Proben extrem thermisch belastet. Dabei verdampfen sie nicht nur oder werden energetisch angeregt. Vielmehr ionisiert auch eine Teilmenge des Analyten. Es gilt für die Verdampfung bzw. anschließende Dissoziation:



ferner für die Anregung zur Strahlungsemission:



Die Ionisation bei ICP-Anregung erfolgt im Wesentlichen über das Hilfsgas Ar:



Im Falle der AES überlagern sich die Emissionsspektren der neutralen Atome ( $\text{SE}^*$ ) mit den Spektren der Ionen ( $\text{SE}^{*+}$ ) und führen zu recht signalreichen Registrogrammen. Für die MS-Spektroskopie dagegen ist die Ionenbildung notwendig, um die Spezies durch magnetische und/oder elektrische Felder überhaupt beeinflussen zu können, letztlich die Ionen zu trennen. Es treten in den beobachteten MS-Spektren aber keine Störungen auf, da nicht Energieänderungen, sondern Massen nach Größe geordnet, registriert werden.

## 8.4 Probenpräparationen

Für die Untersuchungsmethoden mit ICP-Anregung, aber auch für die AAS und UV/VIS-Spektroskopie, müssen die Analysenproben in gelöster Form vorliegen. Dazu löst man das Probenmaterial in Mineralsäuren, z. B. HCl oder  $\text{HNO}_3$  oder einem Gemisch von beiden. Die SE-Komplexe aus dem Trennprozess lassen sich relativ einfach durch Ausfällung mit heißer Oxalsäurelösung zerstören. Die Niederschläge werden anschließend für die UV/VIS-Untersuchung durch Lösen in 35% HCl in die Chloride überführt. Der anorganische Anteil des Schreddergutes von Elektroaltgeräten lässt sich für eine AAS-Analyse mit einem Königswasseraufschluss ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$ ) in Lösung bringen. Der Aufschluss findet gewöhnlich mit einer Einwirkzeit von ca. 30 bis 40 Minuten in einer Mikrowelle statt. Natürlich muss der Bearbeiter beachten, dass weder die Mineralsäuren noch die Aufschlussgefäße mit SE-Spuren kontaminiert sind. Diese Arbeitsweise ist natürlich mit einem erhöhten Aufwand verbunden. Deshalb liegt der Vorteil sowohl der RFA- als auch der AES-Spektroskopie (nur bei Bogen- oder Funkenanregung) darin, dass diese Untersuchungsmethoden einen speziellen Probenaufschluss nicht erforderlich machen. Die Proben (Mineralien oder Recyclingmaterialien) werden im gemahlenden Zustand als Pulver direkt in das jeweilige Gerät eingeführt. Bei der RFA vermischt man gegebenenfalls die pulverisierte Mineralprobe

im Verhältnis 1:5 mit dem Einbettungsmittel Dilitiumtetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) und fertigt in einem Tiegel aus Pt-Material bei 1050 – 1080°C daraus eine Schmelztablette.

## 8.5 Identifizierung der Seltenen Erden

Die Signalzuordnung in der AES wird, wie bereits erwähnt, durch zwei Effekte ziemlich erschwert. Ein Mal sind nach dem **Bohrschen** Atommodell fast beliebige Übergänge zwischen den Elektronenniveaus, die durch die Haupt- und Nebenquantenzahlen charakterisiert werden, erlaubt. Zum anderen wird die Signalzuordnung noch dadurch zusätzlich erschwert, dass die an sich schon sehr linienreichen Atomspektren noch durch die Spektren der ebenfalls mit angeregten Ionen überlagert werden. Trotz dieser Schwierigkeiten nutzt man die AES zur Multi-Elementanalytik beliebiger anorganischer Probenmaterialien. Als Zuordnungshilfe dient dabei ein sogenannter Spektrenatlas, der die jeweils wichtigsten Linien in einem Spektralbereich den entsprechenden Elementen zuordnet.

**Tabelle 8.4: Analysenverfahren für Seltene Erden**

Pos.	Methode	Art der Wechselwirkung	Identifizierung
1	AES	thermische Anregung	Signallagen gemäß (Tab. 8.6)
2	RFA	Anregung durch Röntgenstrahlung	Signallagen $K_\alpha$ - bzw. $L_\alpha$ - Linien (Tab. 8.5)
3	MS	Ionisierung	Atommassen und/oder Isotopenmuster
4	UV/VIS	Lichtabsorption	Signallagen gemäß (Tab. 8.6)
5	AAS	Absorption von UV/VIS-Strahlung	Auswahl der Resonanzlinien (Tab. 8.7)

Im Gegensatz zur linienreichen AES zeichnen sich die anderen spektroskopischen Untersuchungsverfahren durch eher signalarme Spektren aus. Bei der RFA wertet man den spektralen Zusammenhang zwischen der Kernladungszahl und der Energiedifferenz zwischen den Hauptquantenzahlen aus. Nach dem Moseleyschen Gesetz sind die Wellenlängen der Röntgenlinien der effektiven Kernladungszahl (Ordnungszahl)

der Elemente umgekehrt proportional. Beobachtungsgegenstand ist die Energiedifferenz beim Übergang eines Elektrons aus einer kernferneren Schale  $n_2$  in eine kernnähere Schale  $n_1$ , nach dem primär durch energiereiche Röntgenstrahlung aus  $n_1$  ein Elektron entfernt worden ist:

$$\Delta E = h\nu = k (Z - \sigma)^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \propto kZ^2 1/\lambda [\text{\AA}]$$

mit:  $n_1 > n_2$  Hauptquantenzahlen, Z Kernladungszahl,  $\sigma$  Abschirmkonstante,  
k Zusammenfassung atomistischer Parameter

**Tabelle 8.5: Auswahl von Analysenlinien für SE-Elemente in der RFA [135]**

Pos.	Element	Z) <sup>1</sup>	K <sub>α</sub> in [keV] ) <sup>2</sup>	L <sub>α</sub> in [keV]	Pos.	Element	Z) <sup>1</sup>	L <sub>α</sub> in [keV]
1	Sc	21	4,09	0,395	9	Gd	64	6,056
2	Y	39	14,95	1,922	10	Tb	65	6,272
3	La	57	33,136	4,65	11	Dy	66	6,494
4	Ce	58	34,714	4,839	12	Ho	67	6,719
5	Pr	59		5,033	13	Er	68	6,947
6	Nd	60		5,229	14	Tm	69	7,179
7	Sm	62		5,635	15	Yb	70	7,414
8	Eu	63		5,845	16	Lu	71	7,654

)<sup>1</sup> Kernladungszahl ist identisch mit der Ordnungszahl OZ,)<sup>2</sup> Umrechnung in Å-Einheiten  $1\text{\AA}^{-1} = 1,2398,520\text{ eV}$

Da nur eine kleine Anzahl an  $n_i$  Hauptquantenzahlen für jedes Element existiert, registriert man zum Unterschied zur AES, ein überschaubares, linienarmes RFA-Spektrum. Aufgezeichnet werden die Signale in Abhängigkeit der Wellenlänge in einer Å-Skala bzw. in der äquivalenten Darstellung in [keV] (Tab. 8.5, Spalten 4, 5 und 9). Eine relativ unkomplizierte Spektreninterpretation sowie eine einfache Probenpräparation gestalten die RFA-Spektroskopie zur idealen Untersuchungsmethode für SE-Elemente [130] in Mineralien und für Recyclingmaterialien. Vorteilhaft dabei ist der Einsatz von mobilen RFA Analysenhandgeräten [160] (Abb. 8.3). Bei Elementen der ersten und zweiten Periode des PSE existieren in den M-, N- oder höheren Schalen keine Elektronen für die Resonanzfluoreszenz. Sie können mit der RFA nicht identifiziert werden. Deshalb verfälscht das Einbettungsmittel Dilithiumtetraborat die Spektren der Analysensubstanzen nicht.

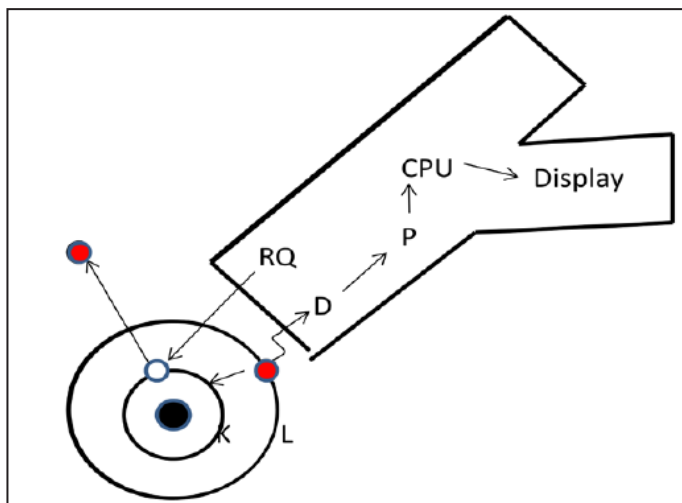
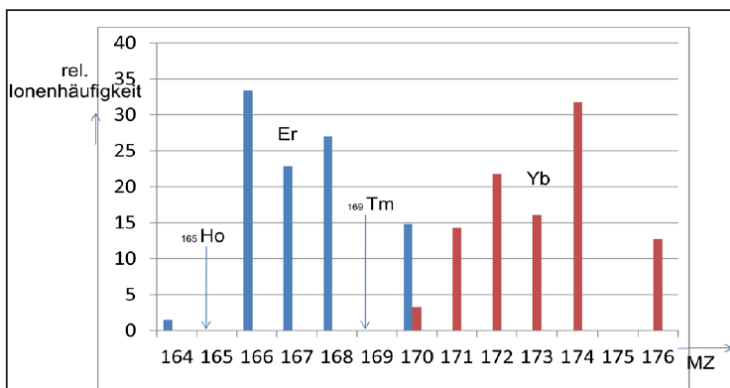


Abbildung 8.3: Wirkprinzip eines mobilen RFA-Handgerätes [160]

Signalkoinzidenzen sind bei der RFA nicht völlig ausgeschlossen. So kommt es nach Nopper [36] zwischen dem Element Cr einerseits und den SE-Elementen **La**, **Ce**, **Pr** und **Nd** andererseits zu Interferenzen. Zur Spurenanalytik der SE ist es deshalb erforderlich, das Cr durch ein Extraktionsmittel vor der RFA-Untersuchung abzutrennen.

Besonders einfach gestaltet sich die Identifizierung der SE-Elemente aus Massenspektren. Die Massenzahlen bilden die Signallagen der untersuchten Elemente. Ferner besteht eine zweite Identifizierungsmöglichkeit über die Isotopenmuster (Tab. 9.3). Sieht man von den monoisotopen Elementen Sc, Y, Pr, Tb, Ho, Tm ab, so besitzen die 11 anderen SE ausgeprägte Isotopenmuster, die in Kombination mit den Massenzahlen unverwechselbare, eindeutige Elementzuordnungen gestatten (Abb. 8.4).



**Abbildung 8.4: Isotopenmuster vom Erbium und Ytterbium**

Auch die scheinbare Koinzidenz der beiden monoisotopen SE-Elemente  $^{165}\text{Ho}$  und  $^{169}\text{Tm}$  mit den Isotopen des Er im Bereich  $162 < \text{MZ} < 170$  kann man am Isotopenmuster des Er leicht identifizieren. Deshalb lässt sich die Massenspektroskopie in Verbindung mit dem ICP-Anregungs-Prozess hervorragend als ein Element spezifischer Detektor für anorganische Materialien nutzen, liefert im Vergleich zu den anderen spektroskopischen Analysenverfahren leicht zu interpretierende Spektren.

Zur Identifizierung der SE aus ihren UV/VIS-Spektren benutzt man üblicherweise Zuordnungstabellen. Eine der ältesten geht auf Norris [52] zurück (Tab. 8.6). Prinzipiell handelt es sich dabei um die gleichen Elektronenübergänge wie in der AES. Bei der Signalauswahl muss man die Matrixzusammensetzung berücksichtigen. So ist z. B. in Gegenwart von Gd das Absorptionssignal von Pr bei 422 [nm] analytisch nicht zu gebrauchen (Tab. 8.6, Pos. 5).

Für eine sinnvolle Anwendung der AAS macht es sich erforderlich, solche Elektronenübergänge für die analytische Nutzung auszuwählen, die ihren Ursprung im Grundzustand der Atome haben. Sie bilden die sogenannten Resonanzlinien und sind für die SE-Elemente in Tab. 8.7 zusammengestellt. Mitunter kommt es zur Überlagerung von Resonanzlinien. So liegt die Resonanzlinie des Eu bei 324,753 [nm] und koinziiert mit der des Cu von 324,754 [nm]. Solche Koinzidenzen sind vor Aufnahme von Konzentrationsmessungen im Spurenbereich abzuklären.

**Tabelle 8.6: Analytisch geeignete Signallagen von SE in der UV/VIS und AES**

Pos.	Element	Bande im UV/VIS in [nm] [52]	Störung	Linie in der AES in [nm]
1	Sc	402 391 307		361 391
2	Y	431		644 467
3	La	443 424 410		424
4	Ce	238		
5	Pr	422 430	Gd	422
6	Nd	425 430	Sm	430
7	Sm	442 425	Pr	442
8	Eu	444 397		397
9	Gd	425 434	Sm	425
10	Tb	370 387		370
11	Dy	394		394
12	Ho	389 410		389
13	Er	391		391
14	Tm	376 385		376
15	Yb	369 399		369
16	Lu	355		355



**Tabelle 8.7: Analysenlinien und Nachweisgrenzen für ausgesuchte SE-Elemente in der AAS [134, 137] bei Flammenabsorption in der Graphitrohrküvette**

Pos.	Element	$\lambda$ in [nm]	rel. Emissionsintensität in %	rel. Absorptionsintensität in %	Nachweisgrenze in [ $\mu\text{g/L}$ ]
1	Sc	391,2	100	100	20
2	Y	410,2	100	100	100
3	La	550,1	100	100	2000
4	Pr	495,1	100	100	5000
5	Nd	463,4 492,5	100	100	1000
6	Sm	429,7	94	100	2000
7	Eu	459,4	100	100	20
8	Gd	407,9 405,8	100	87	1200
9	Tb	432,6	100	100	600
10	Dy	421,2	100	100	50
11	Ho	410,4	100	100	40
12	Er	400,8	100	100	40
13	Tm	371,8	100	100	10
14	Yb	398,8	100	100	5
15	Lu	336,0	72	100	700

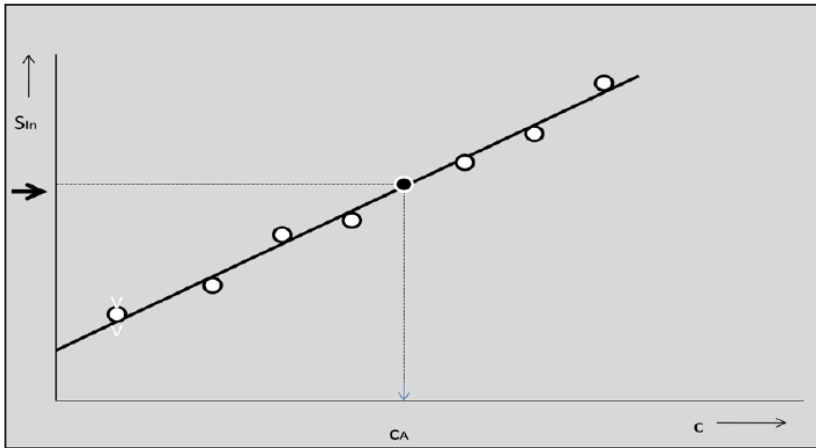
## 8.6 Konzentrationsanalytik

Prinzipiell kann man aus den gemessenen Signalintensitäten der in Emission arbeitenden spektroskopischen Analysenverfahren auf die Konzentration des vorliegenden Stoffes schließen. Allgemein gilt, dass die Signalintensität der Stoffkonzentration proportional ist:

$$I = f(c, k_1, k_2)$$

mit: I Signalintensität, c Stoffkonzentration,  $k_1$  Apparatekonstante,  $k_2$  Stoffkonstante.

In der Routine-Analytik erschließt sich der mathematische Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten und der Konzentrationen meist durch eine graphische Darstellung, da die Apparatekonstante  $k_1$  nur mit hohem Aufwand zu ermitteln wäre. Dazu werden mindestens fünf Analysenproben unterschiedlicher, aber bekannter Konzentrationen vermessen. Sie ergeben eine sogenannte Kalibrierkurve (Abb. 8.5). Die Konzentration der Analysenprobe,  $c_A$ , erhält man aus der gemessenen Signalintensität über diese Kurve.



**Abbildung 8.5: Grafische Ermittlung der Analysenkonzentration  $c_A$  aus der Signalintensität  $I_A$**

Die Stoffkonstante  $k_2$  hängt im Wesentlichen von zwei atomistischen Parametern ab: der Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{ij}$  und der Besetzungszahl  $N$  der am Vorgang beteiligten Elektronenzustände  $E_i$  (Abb.12.9). Es gilt:

$$k_2 = f(W_{ij}, N_i)$$

mit:  $W_{ij}$  Übergangswahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang  $i \rightarrow j$ ,  $N_i$  Besetzungszahl des Elektronenzustandes  $i$ .

Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ij}$  stellen für jedes Element unveränderbare Größen dar. Ihre Absolutbeträge sind für die sogenannten Resonanzlinien am größten. Deshalb wählt man sie bevorzugt für Konzentrationsuntersuchungen aus. Die Besetzungsdichten  $N_i$  - auch sie sind elementtypisch - lassen sich durch Variation der Messbedingungen, z. B. durch Temperaturerhöhung des Wärmebades oder durch

optisches Pumpen beeinflussen (Tab. 8.8, Spalte 2). Für die AAS ist nach Walsh [139] jedoch der Einfluss einer Temperaturerhöhung um 1000 [K] relativ gering. Das Verhältnis  $N_2/N_1$  beträgt bei leicht anregbaren Alkaliatomen  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  und erhöht sich bei Temperaturerhöhung nicht wesentlich auf  $10^{-4}$ . Bei schwer anregbaren Atomen, wie z. B. dem Zn-Atom, beträgt das  $N_2/N_1$ -Verhältnis  $10^{-15}$  und erhöht sich auf  $10^{-10}$ . Die Anregbarkeit der SE-Elemente liegt zwischen den Alkaliionen und dem Zn. Die Flammentemperatur der AAS hat also einen geringen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmungen für die SE-Elemente. Nur im Falle einer Konzentrationsbestimmung mit der AES besitzt die Temperaturerhöhung des Wärmebades praktische Bedeutung. Wenn für ein bestimmtes Element durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeiten zu geringe Signalintensitäten zu erwarten sind, ersetzt man zur Analyse von Nichtmetallen die Bogen- oder Funkenanregung durch eine Plasmaanregung höherer Temperatur.

**Tabelle 8.8: Besetzungsverhältnisse bei optischen Prozessen**

Methode	Besetzungszahl $N_i$	Wärmebadtemperatur
NMR	$N_2 \rightarrow N_1$ (Sättigung)	300 K
FIR, IR, NIR	$N_2 \ll N_1$	300 K
AAS, UV/VIS	$N_2 \rightarrow 0$	300 K
AES	$N_2 > 0$	thermische Anregung ca. 3500 K
Laser	$N_2 \gg N_1$	Besetzungsinversion durch Pumpen

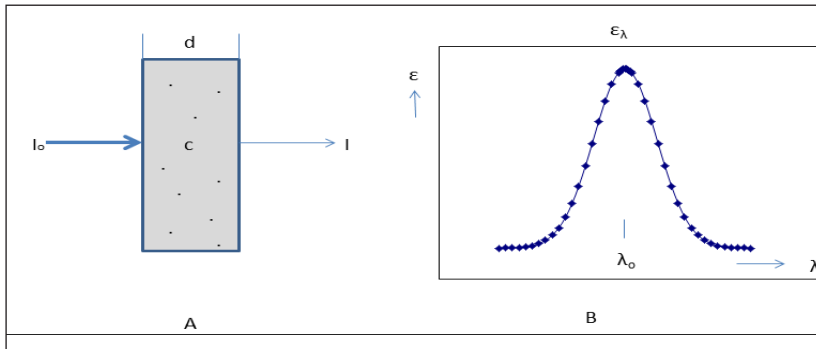
Die eigentlichen Verfahren zur spektroskopischen Konzentrationsbestimmung von Elementen im Allgemeinen und damit natürlich auch von SE-Elementen sind mit der AAS und der UV/VIS-Absorption gegeben. Bei beiden Analysenverfahren bestimmt man die Konzentrationen aus den gemessenen Signalintensitäten über das Lambert-Beerschen-Gesetz (Abb. 8.5). Dieses Gesetz definiert den Zusammenhang zwischen der gesuchten Konzentration  $c$  und der Menge der absorbierten Strahlung über das logarithmische Verhältnis von eingestrahelter Intensität  $I_0$  zur durchgelassenen Intensität  $I$  über die Extinktion  $E$ .

Es gilt:

$$E = \epsilon_\lambda c d = \log(I_0/I),$$

wobei  $\epsilon_\lambda$  der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$  ist und  $d$  die Schichtdicke der Absorptionsstrecke.  $I_0$  wird im Signalmaximum entnommen,  $I$  an der Signalfanke

(Abb. 8.6). Wieder bestimmt man die Konzentration des Analyten über eine Kalibrierkurve, bei der allerdings anstelle der Signalintensitäten die Extinktion bzw. das logarithmische Verhältnis von Signalintensitäten gegen die Konzentrationsstufen aufgetragen ist.



**Abbildung 8.6: Konzentrationsbestimmungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz**

**A** Schwächung der Strahlung durch die Konzentration  $c$  des Analyten und die Schichtdicke  $d$ ,

**B** Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$

Die Konzentrationsangaben erfolgen für Haupt- und Nebenbestandteile in Masse-%, für Spuren und extreme Spuren im **ppm** bzw. **ppb**. Dabei beträgt  $1\text{ ppm} = 10^{-4}$  Masse-% bzw.  $1\text{ ppb} = 10^{-7}$  Masseprozent.

## 8.7 Messwert- und Probennahmestatistik

Messvorgänge unterliegen einer Stochastik. Die registrierten Parameter stellen prinzipiell unscharfe Größen dar. Den Grad der Unschärfe kann man durch statistische Parameter beschreiben. Sie kennzeichnen zugleich die Leistungsfähigkeit des jeweiligen Analysenverfahrens, seine Präzision. Zu den statistischen Kenngrößen gehören u. a.:

- die Größe des Zufallsfehlers,
- die Nachweisgrenze, aber auch
- Trendaussagen bei kontinuierlich ablaufenden Messprozessen.

Die mathematischen Operationen beziehen sich bei spektroskopischen Analyseverfahren dominant auf die zur Konzentrationsanalytik notwendige Validierung der Signalintensitäten.

### 8.7.1 Statistik von Messvorgängen

Die in der Analytischen Chemie ermittelten Messwerte streuen in einer Häufigkeitsverteilung um einen Mittelwert  $\bar{x}$ . Als Streumaße verwendet man neben der Spannweite, die sich aus der Differenz des größten und kleinsten Messwertes  $x_{\max} - x_{\min}$  ergibt, vor allem die Standardabweichung  $s$ . Die Standardabweichung ergibt sich aus einer Serie von  $n$  Messungen unterschiedlicher Konzentrationsstufen  $x_i$  und berechnet sich aus den Messgrößen  $x_i$  und den Mittelwert  $\bar{x}$  wie folgt:

$$s = [\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]^{1/2}.$$

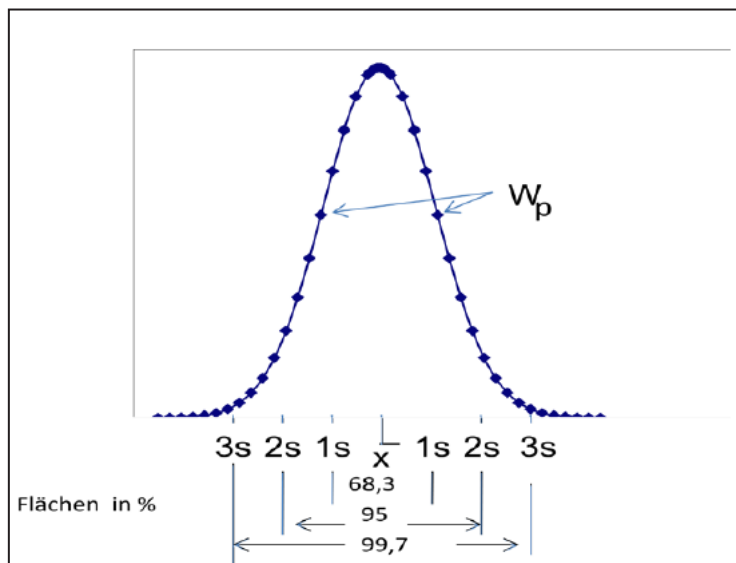


Abbildung 8. 7: Messwertverteilung als Gausskurve mit Standardabweichung

Die Größe  $s$  charakterisiert die Entfernung der beiden Wendepunkte vom Analysenmittelwert in der durch eine Gauss-Kurve gegebenen Messwertverteilung. Die dazugehörige Fläche beträgt 68%. Bei  $2s$  umspannt das Flächenstück 95% und bei

3s immerhin bereits 99,7%, d. h. bei 3s werden 99,7% der Grundgesamtheit aller Messwerte erfasst, die statistischen Aussagen also mit hoher Sicherheit getroffen. Die Größen  $n \cdot s$  charakterisieren Wahrscheinlichkeiten für das Zutreffen statistischer Aussagen. Mitunter operiert man mit der Größe  $s^2$ , die man als Varianz bezeichnet.

Trotz vorgelegter Konzentration  $c = 0$  misst ein Gerät hoher Empfindlichkeit ein von Null verschiedenes Signal. Dieser Signalwert heißt Blindwert. Natürlich unterliegt auch der Blindwert einer Stochastik. Das kleinste signifikant vom Blindwert zu unterscheidende reale Analysensignal nennt man die Nachweisgrenze. Verlangt man mit der Wahrscheinlichkeit von  $P = 99,7\%$ , dass sich beide Werte, also Blind- und Analysenwert unterscheiden sollen, so ist die Nachweisgrenze mit:

$$x_N = x_{Bl} + 3s_{Bl}$$

gegeben, wobei  $s_{Bl}$  die Standardabweichung des Blindwertes charakterisiert. Alle Werte kleiner oder gleich  $x_N$  gelten deshalb als Blindwerte. Als sicher nachgewiesen bezeichnet man Konzentrationswerte, die oberhalb einer sogenannten Erfassungsgrenze  $x_E$  liegen. Dabei gilt:

$$x_E = x_{Bl} + 6s_{Bl}$$

Wie aus Tabelle 8.7 zu entnehmen ist, liegen in der AAS die Nachweisgrenzen der SE-Elemente im ppm bis ppb-Bereich. In der UV/VIS-Spektroskopie werden nur Nachweisgrenzen im ppm-Bereich erreicht.

Die Registrierung eines Messparameters in einem fortlaufenden chemischen Prozess zwecks Prozessüberwachung impliziert die Fragestellung, ob eine registrierte Abweichung einen echten Prozessrend abbildet oder nur eine zufällige stochastische Schwankung darstellt. Diese Fragestellung kann man z. B. mit einem Trendtest nach Neumann abklären. Dazu bildet man aus aufeinander folgenden Werten eine Differenzstreuung zu:

$$\Delta^2 = \sum (x_i - x_{i+1})^2 / n-1.$$

Sind aufeinander folgende Werte unabhängig voneinander, dann gilt  $\Delta^2 \approx 2s^2$ . Es bestätigt sich dagegen ein Trend, wenn eine Prüfgröße PG mit den vereinbarten Sicherheiten von  $0,95 < PG < 0,999$ :

$$PG = \Delta^2 / s^2$$

kleiner oder gleich der gewählten Schranke ausfällt.

Dabei gilt:

- $PG > S(95\%)$ , kein Trend,
- $S(95\%) < PG < S(99\%)$ , dann Trend wahrscheinlich,
- $PG < S(99\%)$ , Trend signifikant und
- $PG < S(99,9\%)$ , Trend hoch signifikant.

**Tabelle 8. 9: Werte für die Schranken S nach Neumann [117]**

Messpunkte n	0,1%	1%	5%
4	0,5898	0.6256	0,7805
10	0,4816	0,7518	1,0623
15	0,6532	0,9221	1,2054

Solche Trendberechnungen kann man in der Analytik der SE z. B. im Trennprozess einsetzen. Die beginnende Abnahme eines SE-Elementes  $SE_i$  mit der allmählichen Zunahme eines anderen SE-Elementes  $SE_{i+1}$  im Eluat wäre durch die fortlaufende Registrierung der gemessenen Elementkonzentration von  $SE_i$  erkennbar und damit die Menge des Überfahrgemisches minimierbar.

### 8.7.2 Statistik der Probennahme

Analytische Untersuchungen erfolgen mit dem Ziel, stoffliche Größen einer zu charakterisierenden Grundmenge mit hinreichender Genauigkeit quantitativ zu erfassen. Dabei kann man nicht die gesamte Menge analysieren, sondern nur einen Teil davon, der mit der so genannten Probennahme gegeben ist. Diese reduzierte Menge muss jedoch für die Gesamtmenge repräsentativ sein. Man spricht von einer repräsentativen Probennahme dann, wenn die Probennahmestreuung keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtstreuung besitzt. Die Gesamtstreuung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: aus der Streuung des Analysenverfahrens und aus der Streuung bei der Beprobung. Letztere hat ihre Ursache in der Inhomogenität des Beprobungsgutes, z. B. in der Inhomogenität der Mineralien oder Sekundärrohstoffe. Der Gesamtfehler  $\sigma_G$  der analytischen Bestimmung ergibt sich mithin aus dem Fehler des Analysenverfahrens  $s_A$  und dem der Beprobung  $s_p$  nachfolgend durch die jeweiligen Varianzen ausgedrückt:

$$\sigma_G^2 = s_A^2/n_A + s_p^2/n_p.$$

Dabei stellen die Größen  $n_A$  und  $n$  die Zahl der Mehrfachbestimmungen im Labor bzw. die Anzahl der Einzelbeprobungen dar. Analysiert man die Proben  $m$  Mal, so verringert sich die Gesamtvarianz bekannter Maßen um den Faktor  $1/m$  zu:

$$s^2 = 1/m \cdot s_G^2.$$

Die Zahl der Einzelproben  $n$  sowie der Mischproben  $m$  wird schließlich sowohl durch die Haufwerksgröße als auch dessen Probeninhomogenität bestimmt. Dabei gilt

$$(m, n) = f(H, V),$$

mit  $V$  dem Haufwerksvolumen und der Größe  $H$  der Inhomogenität. Letztere wird durch das Verhältnis der Streuungen von Beprobung  $s_p$  und Analyse  $s_A$  gegeben:

$$H = s_p / s_A = 5 \text{ bis } 10.$$

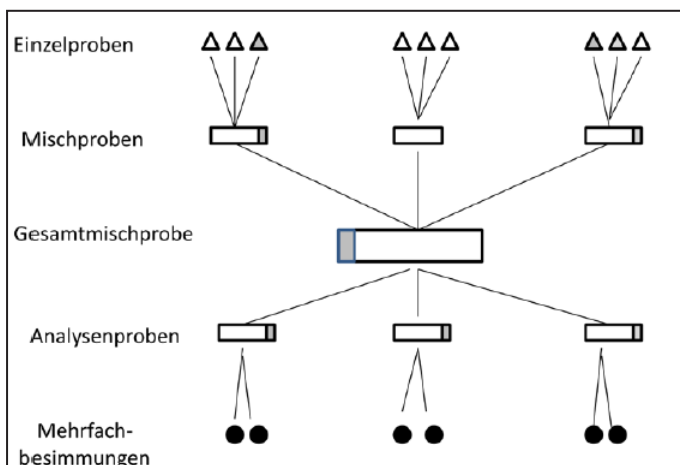
D. h., die Streuung durch die Inhomogenität des Beprobungsgutes setzt man 5 bis 10 Mal höher an als die durch die Probenvorbereitung und durch den analytischen Messprozess verursachte Streuung. Ferner sollte das Verhältnis der Zahl der Einzelproben  $n$  zur Zahl der Mischproben  $m$ :

$$n \geq 2m$$

betragen. Besonders bei inhomogenen Proben, z. B. Sekundärrohstoffen aus SE-haltigen Elektroaltgeräten, aber auch bei Mineralienfunden scheint eine Mischprobenahme, wie in Abb. 8.8 gezeigt, sinnvoll. Sie muss zur Beprobung von Sekundärmaterialien aus Elektroaltgeräten nach der Brikettierung der Thermolyseprodukte und damit vor der Heißchlorierung stattfinden (Kap. 7.7) und Analysendaten sowohl für den Cl-Verbrauch als auch zu den zu erwartenden Menge der SE-Elemente liefern.

Für den Heterogenitätsfaktor  $H = 10$  sind in Tab. 8.10 für verschiedene Haufwerksgrößen die Werte für die Größen  $m$  und  $n$  nach Winterstein [128] aufgeführt. Der Betreiber hat die Wahl für ein gegebenes Haufwerksvolumen Kombinationen von  $m$  und  $n$  auszuwählen.





**Abbildung 8. 8 Beprobungsstrategie inhomogener SE-Materialien**  
(Mineralien oder Sekundärrohstoffe)

**Tabelle 8.10: m/n-Verhältnis bei gegebener Heterogenität  $H = 10$  in Abhängigkeit der Haufwerksgröße nach Winterstein [128]**

Zahl der Mischproben m:	2	3	4	5	6	7
Haufwerksgröße in $[m^3]$	Zahl der notwendigen Einzelproben n					
30	15	10				
100	27	17	13	10		
200	35	23	17	13		
500	48	31	23	18	15	
1000	59	38	28	22	18	16

Letztlich versucht man durch eine optimale Probennahme einen Kompromiss zwischen statistischen Erfordernissen eines repräsentativen Analyseergebnisses einerseits und wirtschaftlichen Aspekten andererseits, die Analysenkosten nicht ausufern zu lassen. Dabei ist jedoch stets zu bedenken, dass aus den Analysenbefunden Entscheidungen mit weitreichender wirtschaftlicher Tragweite abgeleitet werden müssen, z. B. eine Mineralien-Fundstelle zum Förderort aufzufahren oder nicht bzw. bei der Aufarbeitung von Elektroaltgeräten einen höheren Partitionierungsgrad zu organisieren oder nicht.

# Tabellenanhang

**Tabelle 9.1 : Entdeckung der Seltenen Erden**

P	SE-Name Herkunftsbezeichnung	Symbol	Ordnungs- zahl	Jahr	Entdecker
1	<b>Scandium</b> nach Skandinavien	Sc	21	1879	NILSON
2	<b>Yttrium</b> nach schwedischem Fundort Ytterby	Y	39	1843	MOSANDER
3	<b>Lanthan</b> griech. lanthanein das Verborgene	La	57	1839	MOSANDER
4	<b>Cer (Cerium)</b> von Planetoiden Ceres	Ce	58	1803	BERZELIUS, HISSINGER, KLAPROTH
5	<b>Praseodym</b> griech. praseo didym lauchgrünen Zwilling	Pr	59	1885	AUER V. WELSBACH
6	<b>Neodym</b> aus griech. neo-didym für neuen Zwilling	Nd	60	1885	AUER V. WELSBACH
7	<b>Promethium</b> nach Prometheus	Pm	61	1947	MARINSKY, GLEN- DENIN, CORYELL
8	<b>Samarium</b> nach russ. Bergbauingenieur Samarskij	Sm	62	1879	LECOQ DE BOISBAUDRAN
9	<b>Europium</b> nach Erdteil Europa	Eu	63	1901	DEMARCAY
10	<b>Gadolinium</b> nach Chemiker Gadolin	Gd	64	1880	DE MARIGNAC
11	<b>Terbium</b> nach schwedischem Fundort Ytterby	Tb	65	1843	MOSANDER
12	<b>Dysprosium</b> nach griech. dys prositos unzugänglich	Dy	66	1886	LECOQ DE BOISBAUDRAN
13	<b>Holmium</b> lat. holmia für Stockholm	Ho	67	1879	CLEVE
14	<b>Erbium</b> nach schwedischem Fundort Ytterby	Er	68	1843	MOSANDER
15	<b>Thulium</b> nach Thule im Altertum Insel im Norden	Tm	69	1879	CLEVE
16	<b>Ytterbium</b> nach schwedischem Fundort Ytterby	Yb	70	1878	DE MARIGNAC
17	<b>Lutetium</b> (Cassiopeium) nach lat. Lutetia Paris	Lu	71	1905/ 1907	AUER V. WELSBACH, URBAIN

Tabelle 9.2: Elektronenkonfigurationen von SE-Elementen und Ionen

P	Symbol	OZ	Elektronenkonfiguration SE	Elektronenkonfiguration SE <sup>2+</sup>	Elektronenkonfiguration SE <sup>3+</sup>	Elektronenkonfiguration SE <sup>4+</sup>
1	Sc	21	[Ar]3d4s <sup>2</sup>		[Ar] FARBLOS	
2	Y	39	[Kr]4d5s <sup>2</sup>		[Kr] FARBLOS	
3	La	57	[Xe]5d6s <sup>2</sup>		[Xe] FARBLOS	
4	Ce	58	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>1</sup> FARBLOS	[Xe] ORANGEGELB
5	Pr	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>2</sup> GELBGRÜN	[Xe] 4f <sup>1</sup> GELB
6	Nd	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>3</sup> ROTVIOLETT	[Xe] 4f <sup>2</sup> BLAUVIOLETT
7	Pm	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>4</sup> VIOLETTROSA	
8	Sm	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup> ROTBRAUN	[Xe] 4f <sup>5</sup> GELB	
9	Eu	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup> FARBLOS	[Xe] 4f <sup>6</sup> SCHWACHROSA	
10	Gd	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>7</sup> FARBLOS	
11	Tb	65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>8</sup> FARBLOS	Xe] 4f <sup>7</sup> ROTBRAUN
12	Dy	66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>9</sup> GELBGRÜN	[Xe] 4f <sup>8</sup> ORANGEGELB
13	Ho	67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>10</sup> HELLGELB	
14	Er	68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>11</sup> ROSA	
15	Tm	69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup> VIOLETT	[Xe] 4f <sup>12</sup> SCHWACHGRÜN	
16	Yb	70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> GELBGRÜN	[Xe] 4f <sup>13</sup> FARBLOS	
17	Lu	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>14</sup> FARBLOS	

**Tabelle 9.3: Physikalische und atomistische Eigenschaften der SE-Elemente**

<sup>1</sup> [Ar], [Kr], [Xe] Elektronenkonfiguration der Argon-, Krypton- bzw. Xenonschale, <sup>2</sup> Hauptisotop fett gedruckt

P	Sym- bol	Schmelz- & Siedepunkt in [K] [4]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] nach [4]	Häufigkeiten der stabilen Isotope in % nach [5]
1	<b>Sc</b>	1814 3103	2,985	<sup>45</sup> Sc 100
2	<b>Y</b>	1799 3609	4,472	<sup>89</sup> Y 100
3	<b>La</b>	1193 3743	6,17	<sup>138</sup> La, 0,089 <sup>139</sup> <b>La</b> 99,9 <sup>2</sup>
4	<b>Ce</b>	1068 3633	6,773	<sup>136</sup> Ce 0,19 <sup>138</sup> Ce 0,25 <sup>140</sup> <b>Ce</b> 88,48 <sup>142</sup> Ce 11,07
5	<b>Pr</b>	1208 3563	6,475	<sup>141</sup> Pr 100
6	<b>Nd</b>	1297 3373	7,003	<sup>142</sup> Nd 27,11 <sup>143</sup> Nd 12,17 <sup>144</sup> <b>Nd</b> 23,85 <sup>145</sup> Nd 8,3 <sup>146</sup> Nd 17,22 <sup>148</sup> Nd 5,73 <sup>150</sup> Nd 5,6
7	<b>Pm</b>	1353 3273	7,2	-
8	<b>Sm</b>	1345 2076	7,536	<sup>144</sup> Sm 3,09 <sup>147</sup> Sm 14,97 <sup>148</sup> Sm 11,24 <sup>149</sup> Sm 13,83 <sup>150</sup> Sm 7,44 <sup>152</sup> <b>Sm</b> 26,72 <sup>154</sup> Sm 22,71
9	<b>Eu</b>	1099 1800	5,245	<sup>151</sup> Eu 47,82 <sup>153</sup> <b>Eu</b> 53,18
10	<b>Gd</b>	1585 3523	7,886	<sup>152</sup> Gd 0,2 <sup>154</sup> Gd 2,15 <sup>155</sup> Gd 14,73 <sup>156</sup> Gd 20,47 <sup>157</sup> Gd 15,68 <sup>158</sup> <b>Gd</b> 24,87 <sup>160</sup> Gd 21,9
11	<b>Tb</b>	1629 3503	8,253	<sup>159</sup> Tb 100
12	<b>Dy</b>	1680 2840	8,559	<sup>156</sup> Dy 0,05 <sup>158</sup> Dy 0,09 <sup>160</sup> Dy 2,29 <sup>161</sup> Dy 18,88 <sup>162</sup> Dy 25,53 <sup>163</sup> Dy 24,97 <sup>164</sup> <b>Dy</b> 28,18
13	<b>Ho</b>	1734 2993	8,78	<sup>165</sup> Ho 100
14	<b>Er</b>	1802 3141	9,045	<sup>162</sup> Er 0,136 <sup>164</sup> Er 1,56 <sup>166</sup> <b>Er</b> 33,41 <sup>167</sup> Er 22,94 <sup>168</sup> Er 27,07 <sup>170</sup> Er 14,88
15	<b>Tm</b>	1818 2223	9,318	<sup>169</sup> Tm 100
16	<b>Yb</b>	1097 1469	6,973	<sup>168</sup> Yb 0,135 <sup>170</sup> Yb 3,03 <sup>171</sup> Yb 14,31 <sup>172</sup> Yb 21,82 <sup>173</sup> Yb 16,13 <sup>174</sup> <b>Yb</b> 31,84 <sup>176</sup> Yb 12,73
17	<b>Lu</b>	1925 3675	9,84	<sup>175</sup> <b>Lu</b> 97,41 <sup>176</sup> Lu 2,59

**Tabelle 9.4: Quantenzahlen und Magnetismus von drei bzw. zweiwertigen SE-Ionen**

Ion	Schale	Spin S	Bahndreh- impuls L	Gesamt- impuls $J = L \pm S$	Grund- termno- tation	magn. Moment in B. M. experimentelle Werte aus [9]
Sc <sup>3+</sup>	[Ar]	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	amagnetisch
Y <sup>3+</sup>	[Kr]	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	amagnetisch
La <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	amagnetisch
Ce <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	1/2	3	5/2	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2,51
Pr <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	1	5	4	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	2,56
Nd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	3/2	6	9/2	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3,4
Sm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	5/2	5	5/2	<sup>6</sup> I <sub>5/2</sub>	1,74
Eu <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	7/2	0	7/2	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	8,48 (spin only value)
Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	3	3	0	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	amagnetisch
Gd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	7/2	0	7/2	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7,98
Tb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	3	3	6	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9,77
Dy <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	5/2	5	15/2	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10,83
Ho <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	2	6	8	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	11,2
Er <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	3/2	6	15/2	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9,9
Tm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	1	5	6	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7,61
Yb <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0	0	0	<sup>2</sup> S <sub>0</sub>	amagnetisch
Yb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	1/2	3	7/2	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4,12
Lu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	amagnetisch

**Tabelle 9.5: Absorptionssignale der SE in wässriger Lösung im Absorptionsbereich  $200 < \lambda < 3000$  [nm] [52] (Hauptbanden fettgedruckt) (S. 183/184)**

P	Wellenlänge in [nm]:  Absorptions- farbe:  Komplemen- tärfarbe:	200 - 440  UV, violett-  blau  [gelb]	440- 480  blau  [orange]	480- 580  blaugrün- gelbgrün  [rot]	580-600  gelb  [blau]	600-800  rot  [blau- grün]	800 -<3000  NIR
1	Sc	307 391 402					
2	Y	431					
3	La	410 424 443					
4	Ce	211 222 <b>238</b> 252					
5	Pr	422 430	469 scharf 444,5 breit	<b>481,9</b>	588,5	605 640	
6	Nd	354 425 430	<b>461-</b> 418,2  (4)	<b>498- 534</b> 480,2- 469,1	<b>594-562</b>	739,5 687,7 678,6 637- 623	1064
7	Pm			548,5 568		702,5 735,5	
8	Sm	390,5 374,6  362	<b>435 442</b> <b>464</b> 451- 402 (6)	499- 489,2 487- 472	599		
9	Eu	333,4, 321,8 311,1 397 <b>444</b>	<b>466,1-</b> <b>459,4</b>	536 525			
10	Gd	273 275 425 434					

<b>P</b>	<b>Wellenlänge in [nm]:</b> <b>Absorptions- farbe:</b> <b>Komplemen- tärfarbe:</b>	<b>200 - 440</b>  <b>UV, violett- blau [gelb]</b>	<b>440- 480</b>  <b>blau [orange]</b>	<b>480- 580</b>  <b>blaugrün- gelbgrün [rot]</b>	<b>580-600</b>  <b>gelb [blau]</b>	<b>600-800</b>  <b>rot [blau- grün]</b>	<b>800 -&lt;3000</b>  <b>NIR</b>
<b>11</b>	Tb	284,4 350  367,7 370 387		545 487,5			
<b>12</b>	Dy	350,4 365 394					910
<b>13</b>	Ho	<b>287 361</b> <b>389</b> <b>410</b>	<b>450,8</b>	537		641	2088, 2171, 2362- 2377
<b>14</b>	Er	<b>364,2</b> <b>319,2</b> <b>391</b>		487		652,5	1700, 2710,  2920
<b>15</b>	Tm	<b>360 376</b> <b>385</b>	464,2			<b>682</b>  <b>780</b>	
<b>16</b>	Yb	369 399					975, 1030
<b>17</b>	Lu	<b>308 355</b>					



**Tabelle 9.6: Magnetische Eigenschaften der SE-Elemente**

Pos.	Symbol	Ionisationspotenzial in [eV] [136]	Spin [142]	Magnetismus	NMR-Eigenschaft $f_L$ in [MHz] bei 4,7 [T] [4]
1	<sup>45</sup> Sc	6,54	7/2	paramagn. $\chi = 2,0 \cdot 10^{-4}$	24,29
2	<sup>89</sup> Y	6,38	1/2	paramagn. $\chi = 1,2 \cdot 10^{-4}$	4,9
3	<sup>139</sup> La	5,55	7/2	paramagn. $\chi = 5,4 \cdot 10^{-5}$	14,13
4	<sup>140</sup> Ce <sup>142</sup> Ce	5,54	0 7/2	paramagn. $\chi = 1,2 \cdot 10^{-3}$	
5	<sup>141</sup> Pr	5,4	5/2	paramagn. $\chi = 2,9 \cdot 10^{-3}$	30,062
6	<sup>143</sup> Nd <sup>145</sup> Nd	5,49	7/2 7/2	paramagn. $\chi = 3,6 \cdot 10^{-3}$	5,45 3,36
7	<sup>143</sup> Pm	5,55	5) <sup>1</sup>	-	-
8	<sup>147</sup> Sm <sup>149</sup> Sm	5,55	7/2 7/2	paramagn. $\chi = 1,2 \cdot 10^{-3}$	4,17 3,44
9	<sup>151</sup> Eu <sup>153</sup> Eu	5,67	5/2 5/2	paramagn. $\chi = 0,013$	24,86 10,98
10	<sup>155</sup> Gd <sup>157</sup> Gd	5,68	3/2 3/2	ferromagn. $T_c = 292,5 \text{ K}$	3,07 4,03
11	<sup>159</sup> Tb	6,76	3/2	paramagn. $\chi = 0,11$	24,04
12	<sup>161</sup> Dy <sup>163</sup> Dy	5,89	5/2 5/2	paramagn. $\chi = 0,065$	3,44 4,82
13	<sup>165</sup> Ho	5,82	7/2	paramagn. $\chi = 0,049$	
14	<sup>167</sup> Er	5,95	7/2	paramagn. $\chi = 0,033$	2,88
15	<sup>169</sup> Tm	6,03	1/2	paramagn. $\chi = 0,017$	
16	<sup>174</sup> Yb	6,04	0	paramagn. $\chi = 3,4 \cdot 10^{-5}$	
17	<sup>145</sup> Lu	5,32	7/2	➤ 0	

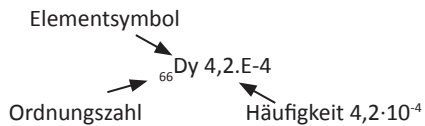
)<sup>1</sup> langlebigstes künstliches Isotop

**Tabelle 9.7: Elementhäufigkeiten in [%] in der Erdkruste [27] (S. 186/187)**

Periode <i>Außensch. Gr.nr.</i>	1	2	3	4	5	6	7
	<b>1s</b>	<b>2s2p</b>	<b>3s3p</b>	<b>4s3d4p</b>	<b>5s4d5p</b>	<b>6s(4f)5d</b>	<b>7s5f6d</b>
Ia	<sup>1</sup> H 0,08	<sup>3</sup> Li 0,006	<sup>11</sup> Na 2,64	<sup>19</sup> K 2,4	<sup>37</sup> Rb 0,03	<sup>55</sup> Cs 6.E-4	<sup>87</sup> Fr E-21
IIa		<sup>4</sup> Be 5.E-4	<sup>12</sup> Mg 1,94	<sup>20</sup> Ca 3.39	<sup>38</sup> Sr 0,01	<sup>56</sup> Ba 0,03	<sup>88</sup> Ra E-10
IIIa				<sup>21</sup> Sc 5.E-4	<sup>39</sup> Y 0,003	<sup>57</sup> La 0,002 1 →	<sup>89</sup> Ac 6,4 10E-14 2
IVa				<sup>22</sup> Ti 0,41	<sup>40</sup> Zr 0,02	<sup>72</sup> Hf 4.E-4	
Va				<sup>23</sup> V 0,01	<sup>41</sup> Nb 0,002	<sup>73</sup> Ta 5.E-4	
VIa				<sup>24</sup> Cr 0,02	<sup>42</sup> Mo 0,001	<sup>74</sup> W 0,006	
VIIa				<sup>25</sup> Mn 0.09	<sup>43</sup> Tc 5.E-16	<sup>75</sup> Re E-7	
VIII				<sup>26</sup> Fe 4,7 <sup>27</sup> Co 0,004 <sup>28</sup> Ni 0,01	<sup>44</sup> Ru 2.E-6 <sup>45</sup> Rh E-7 <sup>46</sup> Pd E-6	<sup>76</sup> Os E-6 <sup>77</sup> Ir E-7 <sup>78</sup> Pt 5.E-7	
Ib				<sup>29</sup> Cu 0.01	<sup>47</sup> Ag E-5	<sup>79</sup> Au 5.E-7	
IIb				<sup>30</sup> Zn 0,01	<sup>48</sup> Cd 3.E-5	<sup>80</sup> Hg 4.E-5	
IIIb		<sup>5</sup> B 0,001	<sup>13</sup> Al 7,57	<sup>31</sup> Ga 0,003	<sup>49</sup> In E-5	<sup>81</sup> Tl 3.E-5	
IVb		<sup>6</sup> C 0,09	<sup>14</sup> Si 25,8	<sup>32</sup> Ge 6.E-4	<sup>50</sup> Sn 0,003	<sup>82</sup> Pb 0,002	
Vb		<sup>7</sup> N 0,03	<sup>15</sup> P 0.09	<sup>33</sup> As 6.E-4	<sup>51</sup> Sb 7.E-5	<sup>83</sup> Bi 2.E-5	
VIb		<sup>8</sup> O 49,4	<sup>16</sup> S 0,05	<sup>34</sup> Se 8.E-5	52Te E-6	<sup>84</sup> Po 2.E-14	
VIIb		<sup>9</sup> F 0.03	<sup>17</sup> Cl 0,019	<sup>35</sup> Br 6E.-4	53I 6.E-6	<sup>85</sup> At 3.E-24	
0	<sup>2</sup> He 4.E-7	<sup>10</sup> Ne 5.E-7	<sup>18</sup> Ar 4.E-4	<sup>36</sup> Kr 2.E-8	<sup>54</sup> Xe 2.E-9	<sup>86</sup> Rn 6.E-16	

Periode	1	2	3	4	5	6	7
1 →	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f5d6s
	<sup>58</sup> Ce 0,004	<sup>59</sup> Pr 5.E-4	<sup>60</sup> Nd 0,002	<sup>61</sup> Pm E-19	<sup>62</sup> Sm 6.E-4	<sup>63</sup> Eu E-5	<sup>64</sup> Gd 6.E-4
	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f6s	4f5d6s
	<sup>65</sup> Tb 9.E-5	<sup>66</sup> Dy 4,2.E-4	<sup>67</sup> Ho E-4	<sup>68</sup> Er 2.E-4	<sup>69</sup> Tm 2.E-5	<sup>70</sup> Yb 3.E-4	<sup>71</sup> Lu 7.E-5
2 →	6spd7f	5f6d7s	5f6d7s	5f7s	5f7s	5f7s	5f7s
	<sup>90</sup> Th 0,001	<sup>91</sup> Pa 9.E-11	<sup>92</sup> U 3.E-4	<sup>93</sup> Np 4.E-17	<sup>94</sup> Pu 2.E-19	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm
	5f6sp- d7s	5f6spd7s	5f6spd7s	5f6spd7s	5f6spd7s	5f6spd7s	5f6sp- d7s
	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lw

Erläuterung:



**Tabelle 9.8: Auswahl von SE-Mineralien [19]**

Pos.	Mineralname	Zusammensetzung	Fundort
1	Parisit-(Ce)	$\text{Ca, SE}_2 (\text{CO}_3)_3 \text{F}_2$ ) <sup>1</sup>	Zagi-Gebirge Pakistan
2	Synchisit-(Ce)	$\text{Ca, SE} (\text{CO}_3)_2 \text{F}$ ) <sup>1</sup>	Piemont Italien
3	Allanit-(Ce)	$(\text{Ca, SE})_2 (\text{Al, Fe}_{\text{II}})_3 \text{SiO}_4)_3 \text{OH}$ ) <sup>1</sup>	Prov. Quebec Canada
4	Gadolinit-(Y)	$(\text{Ce, SE}) \text{Fe}_{\text{II}} \text{Be}_2 \text{O}_2 (\text{SiO}_4)_2$ ) <sup>1</sup>	Iveland Norwegen
5	Cerianit-(Ce)	$(\text{Ce, Th}) \text{O}_2$	Minas Gerais Brasilien
6	Samarskit-(Y)	$(\text{SE, U, Fe})_3 (\text{Nb, Ta, Ti})_5 \text{O}_{16}$ ) <sup>1</sup>	Kalifornien USA
7	Yttrotantalit-(Y)	$(\text{Y, U, Fe}) (\text{Ta, Nb}) \text{O}_4$	Ytterby Schweden
8	Thalenit	$\text{Y}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})$	Filipstad Schweden
9	Loparit-(Ce)	$(\text{SE, Na, Ca}) (\text{Ta, Nb}) \text{O}_3$ ) <sup>1</sup>	Kola-Halbinsel Russland
10	Britholith-(Ce)	$(\text{SE, Ca})_5 (\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3 (\text{OH, F})$ ) <sup>1</sup>	Transbaikalien Russland
11	Britholith-(Y)	$(\text{SE, Ca})_5 (\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3 (\text{OH, F})$ ) <sup>1</sup>	Kola-Halbinsel Russland
12	Cheralit	$(\text{SE, Ca, Th}) (\text{P, Si})_4$	Wyoming USA
13	Churchit-(Y)	$\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Südsibirien Russland
14	Florencit-(La)	$\text{SE, Al}_3 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})$ ) <sup>1</sup>	Para' Brasilien
15	Florencit-(Ce)	$\text{SE, Al}_3 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})$ ) <sup>1</sup>	Papachacra Argentinien
16	Huanghoit-(Ce)	$\text{Ba, SE} (\text{CO}_3)_2 \text{F}$ ) <sup>1</sup>	Bayan Obo China
17	Fergusonit-(Ce)	$\text{SE} (\text{Nb, Ti}) \text{O}_4$ ) <sup>1</sup>	Ontario Canada
18	Fergusonit-(Y)	$\text{SE} (\text{Nb, Ti}) \text{O}_4$ ) <sup>1</sup>	Ontario Canada
19	Euxenit-(Y)	$(\text{SE, Ca, U, Th}) (\text{Nb, Ta, Ti})_2 \text{O}_6$ ) <sup>1</sup>	Ontario Canada
20	Allanit-(La)	$(\text{Ca, SE})_2 (\text{Al, FeII})_3 \text{SiO}_4)_3 \text{OH}$ ) <sup>1</sup>	Badajoz Spanien
21	Aeschynit-(Nd)	$(\text{SE, Ca, Fe, Th}) (\text{Ti, Nb})_2 (\text{O, OH})_6$ ) <sup>1</sup>	Bayan Obo China
22	Cerit	$(\text{Ce, La, Ca}) (\text{Fe}_{\text{III}}, \text{Mg}) [(\text{OH})_3 \text{SiO}_3 (\text{OH}) (\text{SiO}_4)_6]$	Västmanland Schweden
23	Ankytit-(Ce)	$\text{Sr, SE} (\text{CO}_3)_2 (\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) <sup>1</sup>	Prov. Quebec Canada

<sup>1</sup> SE steht für Element der Seltenen Erden

**Tabelle 9.9: SI-Basiseinheiten )<sup>1</sup>**

<b>Basisgröße</b>	<b>Name d</b>	<b>Zeichen</b>
Länge	Meter	[m]
Masse	Kilogramm	[kg]
Zeit	Sekunde	[s]
Elektrische Stromstärke	Ampere	[A]
Thermodynamische Temperatur	Kelvin	[K]
Stoffmenge	Mol	[mol]
Lichtstärke	Candela	[cd]

)<sup>1</sup> SI französische Abkürzung für Systeme international d'unités internationales: System zur Bezeichnung physikalischer und chemischer Maßeinheiten

**Tabelle 9.10: abgeleitete SI-Einheiten** (soweit im Buch gebraucht)

Größe	Formelzeichen	Name der Einheit	Zeichen	Beziehungen
Frequenz	$\nu$	Hertz	[Hz]	$1\text{ Hz} = 1\text{ s}^{-1}$
Wellenzahl	$\bar{\nu}$	Wellenzahl	[cm <sup>-1</sup> ]	$1\bar{\nu} = 1/\lambda$
Kraft	F	Newton	[N]	$1\text{ N} = 1\text{ J/m} = 1\text{ mkg/s}^2$
Energie, Arbeit, Wärmemenge	E Q	Joule	[J]	$1\text{ J} = 1\text{ Nm} = 1\text{ Ws}$
Druck	p	Millibar Pascal	[mbar] [Pa]	$1\text{ mbar} = 1,333 \cdot 10^2$ $\text{n/m}^2 = 10^2\text{ Pa} = (1\text{ Torr})$
Leistung	P	Watt	[W]	$1\text{ W} = 1\text{ J/s} = 1\text{ m}^2\text{kg/s}^3$
elektrische Ladung	q	Coulomb	[C]	$1\text{ C} = 1\text{ As}$
elektrische Spannung	U	Volt	[V]	$1\text{ J/C}$
Kapazität	C	Farad	[F]	$1\text{ F} = 1\text{ C/V} = 1\text{ As/V}$
magnetische Feldstärke	H	Amper/ Meter	[A/m]	
magn. Fluss- dichte	B	Tesla	[T]	$1\text{ T} = 1\text{ Vs/m}^2 = 1\text{ kg/s}^2\text{A}$
Induktivität	L	Henry	[H]	$1\text{ H} = 1\text{ Vs/A}$
Permeabi- lität	$\mu$	Henry/Meter	[H/m]	$1\text{ H/m} = 1\text{ Vs/Am}$
Temperatur	$\vartheta, t$	Kelvin Celsius	[K] [°C]	$0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$
Lichtstrom	$\Phi_v$	Lumen	[lm]	$1\text{ lm} = 1\text{ cd m}^2/\text{m}^2$
Beleuch- tungsstärke	E <sub>v</sub>	Lux	[lx]	$1\text{ lx} = 1\text{ lm/m}^2$
radioaktive Zerfälle		Curie	Ci	$1\text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}\text{ tps}$
Volumen- maß	V	Liter	L	$1\text{ L} = 10^3\text{ cm}^3 = 10^3\text{ ml}$

**Tabelle 9.11: Siedepunkte von  $\text{SEX}_3$ -Verbindungen mit X = Cl, Br, I [93]**

Pos.	SE) <sup>1</sup>	Cl	Br	I
1	Sc	1240	900	875
2	Y	1774	1050	1010
3	La	2002	1110	1045
4	Ce	1947	1100	1040
5	Pr	1918	1100	1000
6	Nd	1929	1090	1000
7	Pm	1901	1080	
8	Sm	1883	1070	1000
9	Eu	1867	1080	1000
10	Gd	1849	1060	1015
11	Tb	1827	1060	1010
12	Dy	1809	1050	1000
13	Ho	1787	1050	1000
14	Er	1781	1040	1000
15	Tm	1759	1050	985
16	Yb	1744	1050	960
17	Lu	1729	1050	960

<sup>1</sup> Angaben in [K] bei 10,1325 [N/m<sup>2</sup>]





# Forscherverzeichnis

(Nur bei Forschern nicht deutscher Herkunft erfolgt eine Bezeichnung der Nationalität)

Carl **Auer von Welsbach** 1858 - 1929, österr. Chemiker und Industrieller, entwickelte auf Basis von verschiedenen Materialien der Seltenen Erden Glühstrümpfe für die Gaslichtbeleuchtung, u. a. 1891 den Thorium-Cer-Glühkörper, Trennverfahren zur Cerit- und Yttererden-Trennung sowie eine pyrophore Cer-Eisen-Legierung für die Produktion von Zündsteinen.

Jöns Jacob **Berzelius** 1779 - 1848, schw. Arzt und Chemiker, ab 1897 Prof. an der Chirurgischen Schule in Stockholm, mit Hisinger Entdecker des Cers, Mitbegründer der Analytischen Chemie.

Andrew H. **Bobek** 1926, amer. Erfinder bei Bell

Niels **Bohr** 1885 - 1962, dän. Physiker, stellte das nach ihm später benannte Atommodell sowie die Theorie des Periodensystems auf, Nobelpreis für Physik 1922. Das anfangs nur als Schalenmodell (Hauptquantenzahl  $n$ ) zur Interpretation des PSE entwickelte Modell wurde später durch zusätzliche drei Quantenzahlen erweitert.

Ludwig **Boltzmann** 1844 - 1906, österr. Physiker, Prof. für theoretische Physik in Graz, München, Leipzig und Wien.

Sir William L. **Bragg** 1890 - 1971, austr. bzw. engl. Physiker und Nobelpreisträger für Physik, lehrte in Manchester und Cambridge.

Robert Wilhelm **Bunsen** 1811 - 1899, Prof. für Chemie in Marburg, Breslau und Heidelberg, elektro-metallurgische Arbeiten, 1860 mit Kirchhoff zusammen Veröffentlichungen zur „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen“ und zu Grundlagen der Emissionsspektralanalyse. Sie formulierten, „dass jedes Element unter bestimmten Bedingungen ein ganz bestimmtes und nur für dieses Element charakteristisches Spektrum aussendet“.

Per Theodor **Cleve** 1840 - 1905, schw. Chemiker, Prof. in Uppsala.

Pierre **Curie** 1859 - 1906 franz. Physiker Nobelpreis für Physik 1903

Jan **Czochralki** 1885 - 1953, poln. Chemiker und Entdecker des Tiegelziehverfahrens (Czochralski-Prozess), bei dem man Einkristalle aus einer Schmelze oder Flüssigkeit durch Eintauchen und Ziehen an einem Keimbildner herstellen kann.

Eugene-Anatol **Demarcay** 1852 - 1903, franz. Chemiker, Entdecker des Europiums, der u. a. auch die Entdeckung des Radiums durch das Ehepaar Curie mittels AES bestätigte.

Michael **Faraday** 1791 - 1867, engl. Naturforscher, Experimentalphysiker, Prof für Chemie, Entdecker des magnetooptischen Effektes, arbeitete auf dem Gebiet des Elektromagnetismus und schuf die Grundlagen der Elektrolyse.

Johan **Gadolin** 1760 - 1852, fin. Chemiker, Prof. für Chemie in Turku

Viktor Moritz **Goldschmidt** 1888 - 1947, schweizer Mineraloge und Geologe, Begründer der modernen Geochemie und Kristallchemie, 1938 Herausgabe der „Geochemischen Verteilungsgesetze IX“, Prof. in Oslo und Göttingen, Entdecker der Lanthanoidenkontraktion.

Charles Martin **Hall** 1863 - 1914, amer. Chemiker und Erfinder, arbeitete über die Schmelzflusselektrolyse des Aluminiums.

Paul **Heroult** 1863 - 1914, franz. Chemiker, arbeitete über die Schmelzflusselektrolyse des Aluminiums.

Wilhelm **Hissinger** 1766 - 1852, schwed. Mineraloge und Geologe, Besitzer der Grube von Bastnäs.

Friedrich **Hund** 1896 - 1997, Prof. für Physik in Rostock, Leipzig, Jena, Frankfurt und Göttingen, Vorlesungen bis 1990 in Göttingen, stellte zur Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin vier empirische Regeln auf, die nach ihm benannt sind.

John **Kerr** 1824-1907 schott. Theologen und Physiker

Gustav Robert Kirchhoff 1824 - 1887, Prof. für Physik in Breslau und Heidelberg. Mit seinem Lehrsatz, dass ein glühendes Gas nur Strahlen (jener Wellenlänge) absorbiert, die es selbst emittiert, schuf er die Grundlagen der optischen Spektroskopie.

Martin Heinrich **Klaproth** 1743 - 1807, Apotheker in Hannover, Danzig und Berlin, ab 1810 an der damals neu gegründeten Universität in Berlin, Prof. für Chemie, einer der ersten ausgeprägt quantitativ arbeitenden Chemiker, Entdecker des Urans und Zirkoniums, Mitentdecker des Cers durch Analysen des schwedischen Tungsteins.

Paul-Emile **Lecoq de Boisbaudran** 1838 - 1912, franz. Chemiker isolierte Samarium aus dem Samarskit, aber auch Gallium aus einer spanischen Zinkblende. Er entdeckte ferner das Holmium durch spektralanalytische Untersuchungen.

Gilbert Newton **Lewis** 1845 - 1946, amer. Physikochemiker, Prof in Berkeley, postulierte das nach ihm benannte Lewis-Säure-Base-Konzept.

Jean Ch. G. de **Marignac** 1817 – 1894, schweizer Chemiker, Prof in Paris und Genf, Entdecker des Gadoliniums. .

J. A. **Marinsky**, amer. Physiker aus dem Oak Ridge National Laboratory in Tennessee USA findet zusammen mit L. E. Glendenin und C. D. Coryell in den Spaltprodukten des Urans das letzte, damals noch unbekannte SE-Element, das Promethium.

Dmitrij Iwanowitsch **Mendelejew** 1834 - 1907, russ. Naturwissenschaftler, lehrte in Simferopol, Odessa und St. Petersburg, Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Das von ihm geschaffene Ordnungssystem der Elemente (Periodensystem der Elemente, PSE) gestattete die Prognose von Eigenschaften von damals noch unbekannten chemischen Elementen und trug zu deren Entdeckung bei, z. B. das Element Germanium durch C. Winkler .

Carl Friedrich Christian **Mohs** 1773 - 1839, Mineraloge in Graz und Freiberg

Carl Gustav **Mosander** 1797 - 1858, schw. Chirurg und Chemiker, seit 1836 Prof. für Chemie und Pharmazie in Stockholm, Assistent von Berzelius.

Henry G. J. **Moseley** 1887 - 1915 engl. Physiker, findet 1913 den Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl der Elemente im Periodensystem und der Wellenlänge ihrer K -Linien im Röntgenspektrum.

Louis **Ne'el** 1904 - 2000, franz. Physiker, arbeitete auf dem Gebiet des Ferro- und Antiferromagnetismus, 1970 Nobelpreis für Physik, lehrte in Straßbourg.

Walther **Nernst** 1869 - 1941, Physikochemiker in Göttingen und Berlin, Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrochemie (Nernst-Gleichung) und Thermodynamik (3. Hauptsatz), 1920 Nobelpreis für Chemie.

Lars Fredrik **Nilson** 1840 - 1899, schw. Chemiker, Prof. für Analytische Chemie in Uppsala und Stockholm.

Wolfgang **Pauli** 1900 - 1958, österr. Physiker, arbeitete in München, Zürich und Princeton, 1945 Nobelpreis für Physik.

Sir Chandrasekhara. V. **Raman** 1888 - 1970, ind. Physiker, konnte 1928 den von A. Smekal 1923 vorausgesagten Streueffekt experimentell an Flüssigkeiten nachweisen und erhielt 1930 dafür den Nobelpreis für Physik.

Heinrich **Rose** 1795 - 1864, Chemiker und Pharmazeut in Berlin, ab 1823 Prof. für Chemie, Entdecker des Niobs, Herausgeber des ersten Handbuches für Analytische Chemie, untersucht das von Samarskij aus dem Ural geschickte Material und nennt es Samarskit.

Wassili E. **Samarskij** 1803 - 1861, Oberst und Chef eines russischen Bergingenieurskorps findet bei Tscheljabinsk im Ural ein radioaktives Mineral, das sowohl Niob, als auch Cer enthält.

Georges **Urbain** 1872 - 1938, franz. Naturwissenschaftler, ab 1906 Prof. für Mineralchemie und allgemeine Chemie an der Pariser Sorbonne. Im Jahre 1907 isolierte er aus der Ytterbiumerde unabhängig von Auer v. Welsbach eine neue Erde, die später Lutetium genannt wurde, 1935 stellte er erstmals metallisches Gadolinium her.

Marcel Emiele **Verdet** 1824 – 1866, franz. Physiker, Prof. an der ecole polytechnique in Paris.

Emil **Warburg** 1846 - 1931 Physiker in Straßburg, Freiburg und Berlin, entdeckte die Hysterese bei Magneten und den magnetokalorischen Effekt.

Pierre-Ernest **Weiss** 1865 - 1940, elsäss. Physiker, lehrte an verschiedenen französischen Hochschulen u. a. in Strasbourg.

# Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton , G. Wilkinson: Anorganische Chemie DVW Berlin, S.990 (1968)
- [2] S. Kemmler-Sack: Nachrichten aus Chemie , Technik und Laboratorium 29, S. 860 (1981)
- [3] H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie Bd. 2, S. 579, Geest & Portig Leipzig (1961)
- [4] Werte aus Datenblättern über SE-Elemente von Wikipedia übernommen
- [5] W. Benz: Massenspektroskopie organischer Verbindungen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig (1969)
- [6] R. Staudingl et al.: Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: Angew. Chem. 115, S. 5862 - 77 (2003)
- [7] Autorenkollektiv : Analytikum 9. Auflage DVG Leipzig .Stuttgart (1994) ISBN 3-342-00644 - 7
- [8] T. Miller: Einfluss der SE in der Schweine- und Kälbermast. Dissertation München (2006)
- [9] [schreier.free.fr/pages/physik/diplom /pages/node24.html](http://schreier.free.fr/pages/physik/diplom /pages/node24.html)
- [10] P. Campbell: Permanent Magnet Materials and their Applicatios. Cambridg University Press (1996) ISBN 978 - 0 - 52156688 - 9
- [11] W. Haberditzl: Magnetochemie, Akademieverlag GmbH Berlin (1968), S.192
- [12] <http://de.Wikipedia.org/wiki/Lanthanoide>
- [13] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php.Mineralienportaits/Seltene%20Erden/Weltweit%20bekannteste%20Lagerst%C3%A4tten%20und%20Vorkommen> (20. 7..2012)
- [14] Kanazawa, Kamitani: Rare Earth Minerals and Resources in the World. J. [14] Alloys and Compounds 408 - 412, S.1339 – 1343 (2006)
- [15] <http://www.seilogs.de/wblogs/fischblog7technik/2010-10-31/die-seltenen-erden>
- [16] G. Merker, L. Lech, H. Richter: Erzmetall 44, S.452 – 457 (1991)
- [17] [http://en.wikipedia.org/wiki/Mineral\\_resource\\_classification](http://en.wikipedia.org/wiki/Mineral_resource_classification)
- [18] H.-G. Stosch: [www.geologie.uni-freiburg.de/root/peopl](http://www.geologie.uni-freiburg.de/root/peopl).
- [19] [http://de.wikipedia.org/wiki/Metalle\\_der\\_Seltenen\\_Erden](http://de.wikipedia.org/wiki/Metalle_der_Seltenen_Erden)

- [20] U.S. Geological Survey Mineral Comodity Summeries (USGS- MCS) (2012)
- [21] R. Krähenbühl: <http://silberberg-davos.ch>
- [22] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/mineralienportrait/selten%20erden> vom (24. 8. 2012)
- [23] [http://wikipedia.org/wiki/Mountain\\_Pass\\_rare\\_earth\\_mine](http://wikipedia.org/wiki/Mountain_Pass_rare_earth_mine) (4. 9. 2012)
- [24] Th. Cmiel: [http://internet-alternativen.de/wo\\_man\\_seltene\\_erden\\_findet](http://internet-alternativen.de/wo_man_seltene_erden_findet), Investment Alternativen (2012)
- [25] Autorenkollektiv DE 69002020 (30. 9. 1993)
- [26] G. Werner u.a.: J. Less Common Metals Vol.11, S. 209 - 15 (1966)
- [27] <http://www.chemie-master.de//pse.pse.php>
- [28] L. Rüttiger u. M. Feil: Forschungsprojekt FKZ 3708 (2010) Wuppertaler Institut f. Klima, Umwelt, Energie GmbH. ISBN 978-3-942664-05-9
- [29] D. J. Kingsnorth: REE Supply and Demands IMCOA (2011)
- [30] Chr. Seidler: Suche nach dem Schatz von Strokwitz. Spiegel online (10. 1. 2012)
- [31] P. Möller: Lanthanides, tantalum and niobium, Springer Verlag Heidelberg (1989)
- [32] D. Schüler.: Study on Rare Earth and Their Recycling, Final Report for the Greens/ EFA Group in the European Parlament, Öko-Inst. e.V. Büro Darmstadt (2011)
- [33] U.S. Geological Survey (USGS); Mineral Comodity Summaries Rare Earth (1/2010)
- [34] D. Mehl: Seltene Erden, Metalle von der Lagerstätte bis zur Verwendung. Geochem. Seminar Uni Karlsruhe (2003/04)
- [35] Harshaw Cem. US-Patent 2992123 (1959)
- [36] R. Nopper: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung von Spurengehalten Seltener Erden. Dissertation Uni Duisburg-Essen (2003)
- [37] H. Richter, A. Krause: Chem. Tech. 17, S.707 – 710 (1965)
- [38] J. D. Bornemann-Starinkewitsch: Ber. Akad. Wiss. UdSSR 39 (1924)
- [39] M. Ruprych: Chem. Tech. 9, S. 353 (1957)
- [40] H. Richter, F. Matthes, H. Schade: DWP 40 739 (1964)

- [41] [www.gtai.de/GTAI/Navigation](http://www.gtai.de/GTAI/Navigation).
- [42] U. Lehmann et al.: [http://www.smul.sachsen.de/LfuLG-Fachbeitrag\\_Seltene\\_Erden\\_neu](http://www.smul.sachsen.de/LfuLG-Fachbeitrag_Seltene_Erden_neu) (2012)
- [43] M. Liedtke, H. Elsner: Seltene Erden –Commodity Top News 31, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2012)
- [44] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php.Mineralienportraits/Seltene%20Erden/Weltweit%20bekannteste%20Erzlagerstätten>. Weltweit bekannte Erzlagerstätten Seltener Erden (9. 10. 2012)
- [45] J. B. Hendrick et al.; Loparit, a rare ore. J. Alloys and Compounds 250, S. 467-470 (1997)
- [46] G. Bischofsberger: Zur Bestimmung von Ti, Nb und Ta im Mineral Euxenit., Dissertation ETH Zürich (1950)
- [47] H. Fischer: Deutsche Rohstoffagentur in: elektroniknet.de (13. 10. 2012)
- [48] Spiegel online (3. 7. 2011)
- [49] H. Holzapfel et al.: J. prakt. Chem. 34, S. 83 – 90 (1966)
- [50] EANS-News: Tantalus Rare Earth AG (28. 6. 2011)
- [51] Werte aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. 22 S. 607ff (1990)
- [52] J. A. Norris et al.: Analyt. Chem. 22, S. 1399 - 1403 (1952)
- [53] R. A. Hewes et al. : Phys. Rev. 182, S.427 (1969)
- [54] D. Gall: Innovative Beleuchtung mit Leuchtstoffen. Vortrag VDI-Tagung Ilmenau (2003)
- [55] T. Jüstel et al.: Neue Entwicklung auf dem Gebiet lumineszierender Materialien. Angew. Chem. 110 S. 3250 – 3271 (1998)
- [56] L. Michalowsky, J. Schneider : Magnettechnik, Vulkan-Verlag GmbH S. 179ff (2006) ISBN 13: 978 - 3 – 8027 – 2139 - 7
- [57] K. Wittich et al. : Wertpapiere mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen.... EP 0053 148 B1 (19. 12. 1984)
- [58] Produktinformation der Fa. Tailorlux GmbH D-48161 Münster Nottulner Landweg 90
- [59] Bromba: Infrarotindikatoren, [www.broba.com/indicard/indicard.htm](http://www.broba.com/indicard/indicard.htm)

- [60] Yu Teng et al.: Elektrochem. Soc. 158 Teil 2, K17-19 (2011)
- [61] [http://www.mt-berlin.com/frames\\_cryst/descriptions/antistokes.htm](http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/antistokes.htm)
- [62] T. Jüstel: Chemie in unserer Zeit 40 294 – 305 (2006)
- [63] Japan entdeckt Seltene Erden in seinen Gewässern. FAZ (23. 3. 2013)
- [64] Firmenpräsentation der Treibacher Industrie AG, Österreich A 9523 Villach Seebachstr. 2, P.O. Box 1
- [65] E. Greinacher et al.: Chemische Technologie, 2. Anorganische Technologie 3. Auflage München, S.195 - 224 (1970)
- [66] K. Yvon et al.: Hydrogenation-Induced Insulating State in the Intermetallic Compound LaMg<sub>2</sub>Ni. Phys. Review Letters 94, S.66403 (2005)
- [67] H. Zeiringer : EP 0265 413 Process for the manufacture of rare-earth metals and of alloys containing rare-earth metals. (26. 2. 1992)
- [68] K. K. Shorp et al.: Opto-magnetische Aufzeichnungsmedien, DE 690 216 57 (1. 2. 1996)
- [69] F. Skale, R. Kunz: Kornschleifkörper, EP133 98 09 A1 (2003 – 0 9- 03)
- [70] J. O. Löffken: in Wissenschaft aktuell vom (13. 7. 2007)
- [71] G. Mehlhart: Forschungsbericht Öko-Institut Darmstadt (2012)
- [72] R. Otto, W. Agnieszka: Verfahren zur Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Leuchtstofflampen. DE 10 2006 025 945 A1 ( 2007. 12. 06)
- [73] Otha Akiyasu, Morimoto Hideyuki: EP 1879 201 A1 Rare earth sintered magnet and... (2008 - 01 - 16)
- [74] C. Hagelüken: Autoabgaskatalysatoren (2.Auflage) expert - verlag Renningen (2005)
- [75] M. Stelter Hydrometallurgische Raffination Seltener Erden <http://www.acatech.de>
- [76] K. Kuchta: Recycling Seltener Erdmetalle, TU Hamburg-Harburg, TU International 69 (3/2012)
- [77] CRC Handbook of Chemistry & Physics, Boca Raton (1990) ISBN 0 - 8493 - 0470 - 9
- [78] N. Eisele: Untersuchungen zum Einsatz von SE als Leistungsförderer beim Schwein. Dissertation München (2003)
- [79] V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente Teil V, Oslo (1925)



- [80] Sicherheitshinweise der Fa. Seltenerdmetalle24, Etzelweg 9, 73035 Göppingen
- [81] W. Brugger, E. Greinacher: Ein Aufschlussverfahren für Erze der Seltenen Erden durch direkte Chlorierung bei hohen Temperaturen im Produktionsmaßstab. J. Metals. 19, S.32-35 (1967)
- [82] Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage, Teil B1 S. 77ff (1974)
- [83] I.G. Farben A.-G. Patent B.P. 395697 (1933)
- [84] R.E. Dodds: US-Patent 3577 351 1969//1 bzw. C.A. 75 S.8043 (1971)
- [85] H. Küppers: Schnellkurs Farbenlehre, Dumont Literatur und Kunst Verlag, Köln (2006) ISBN 978 - 3 – 8321 - 9340 - 9
- [86] Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage, Teil C1 S. 156 – 158 (1974)
- [87] M. Lukos<sup>^</sup>ius: Promotionsarbeit „Atomic Vapor Dispositions of Metals...“, Uni Oldenburg (2010)
- [88] R. Strietzel: Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme, Neuer Merkur Verlag 1. Auflage (2005) ISBN 13: 978 - 39373461 - 44
- [89] W. Kollenberg: Technische Keramik, Vulkan-Verlag GmbH (2004) ISBN 3 - 8027 – 2929 - 7
- [90] S. Titz: Hightech Metalle aus dem Müll. Tagesspiegel (13. 1. 2013)
- [91] de. wikipedia.org/wiki/Permittität
- [92] R. C. Garvie et al.: Ceramic steel? Nature 258, S. 703 - 4 (1975)
- [93] Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage, Teil C4a S. 19ff (1974)
- [94] O. Petterson: Z. Anorg. Allg. Chem. 4, 179 ff (1983)
- [95] Roskill Information Service: The Economics of Rare Earths and Yttrium, 8th. Ed. London (1991)
- [96] K. Shirai et al. : Chem. Abstr. 82 173473c (1975)
- [97] G. Robert et al. : Journ. Int. Etude Piles Combust.C.R. 3rd, S. 659-60 (1969)
- [98] (ElektroG) Gesetz über das Inkrafttreten, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (13. 8. 2005)
- [99] <http://www.abfallnrw.de/aida/reports/snapshots/atlas/2007/elektronikschruttaufarbeitung.htm>

- [100] X. Du et al.: Global rare earth in-use stocks in permanent magnets J. Indust. Ecology 15 (6), S. 836 - 43 (2011)
- [101] E. Ehlers Analytik II 9. Auflage Deutscher Apothekerverlag Stuttgart (1999) ISBN 3 - 7692 - 2488 - 4
- [102] W. Schatt et al.: Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe. Springer Verlag Berlin Heidelberg (2011)
- [103] B. Greenberg: Neodymium recovery process WO 026 665 (1994)
- [104] F. Meyer: Elektroaltgeräte recycling, Bachelorarbeit IUE Hamburg (2012)
- [105] R. Dittmeyer et al.: Chemische Technik, Prozesse und Produkte Bd. 6b Metalle, 5. Auflage, Wiley VCH-Verlag, S. 147- 209 (2006)
- [106] O.Takeda et al.: Phase equilibrium of the system AgFeNd and Nd-extraktion from magnet scraps with molten silver. J. Alloys and Compounds 379, S. 305-313 (2004)
- [107] T. Nemoto et al.: Resource Recycling for Sustainable Industrial Development. Hitachi Review Vol. 60 No. 6 (2010)
- [108] T. Tarada et al.: Method of producing recycled raw material powder for use in bonded magnet and recycling of bonded magnet. EP 1096 517 A2 (2001)
- [109] M. Itoh et al.: Novel rare earth recovery process on NdFeB-magnet scrap by selective chlorination using NH<sub>4</sub>Cl. J. Alloys and Compounds 477, S. 484 – 487 (2009)
- [110] T. Itakura et al.: Recycling of rare earth sintered magnets by hydrothermal treatment. J. Alloys and Compounds 408 - 412, S. 1382 – 1389 (2006)
- [111] O.Takeda et al.: Recovery of neodymium from mixture of magnetic scrap and other scrap. J. Alloys and compounds 408 - 412, S. 387 – 390 (2005)
- [112] <http://wikipedia.org/wiki/Altlampen-Recycling> vom 1. 2. 2013
- [113] K. Kuchta: Fachtagung T.R.E.N.D. Recycling von Elektroschrott, Hamburg (5 -6. 2. 2013)
- [114] J. Woidasky : Fachtagung T.R.E.N.D. Recycling von Elektroschrott, Hamburg (5 - 6. 2. 2013)
- [115] M. Hasse, D. Fischer: Die schwierige Suche nach Seltenen Erden.. Hamburger Abendblatt (28. 2. 2013)
- [116] P. R. Matthes et al.: J. Mat .Chem. 22 C, S.10179 – 10187 (2004)

- [117] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie. VCH Weinheim, ISBN 3-527-28291-2, S.42 (1992)
- [118] Riedel: Moderne Anorganische Chemie 2. Auflage, W. de Gruyter GmbH & Co Berlin (2003)
- [119] F. Müller: Elektroschrott Recycling vs. Export. Vortrag T.R.E.N.D.-Tagung Hamburg (5.- 6. 2. 2013)
- [120] Ph. Strauß: <http://www.iwes.frauenhofer.de>
- [121] U. Hackenberg Viavision Nr. 1 Volkswagenkonzern (2/2012)
- [122] A. Jossen, W. Weydanz: Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. Printyuoobook (2006) ISBN 978 - 3 - 939359 -11 - 1
- [123] [http://institut-seltene-erden.org/honda-will-baterien von-elektroautos-und-hydridaus-und-recyceln/](http://institut-seltene-erden.org/honda-will-baterien-von-elektroautos-und-hydridaus-und-recyceln/)
- [124] H. Windisch et al.: Verfahren zur Polymerisation konjugierter Diolefine und vinylaromatischer Monomere in Gegenwart von Seltenen Erden. EP 1 078 939 (28. 2. 2001)
- [125] [www.bild.de](http://www.bild.de) Regional Leipzig aktuell (31.1. 2013)
- [126] Aktuelle und historische Marktpreise der gängigsten Seltenen Erden ISE (19.6.2012)
- [127] [http://www.boerse.de/historische -kurse/kupfer](http://www.boerse.de/historische-kurse/kupfer)
- [128] M. Winterstein: Probenahmestrategien für eine repräsentative und kostenoptimierte Beprobung von Abfallhaufwerken. Müll und Abfall Heft 11, S. 604 – 613 (2012)
- [129] M. Waats: Demand shorages to hit four rare earth elements by 2015 IMCOA (10. 1..2010)
- [130] K. Ch. Kessel: Qualitatives und quantitatives Sekundärrohstoffpotenzial von Seltenen Erden in LCD - Ferngeräten. Diplomarbeit TU Dresden (2012)
- [131] W. Baumann: Statistische Methoden für die Analytik. Analytiker Taschenbuch Bd. 7, S.4 Akademie-Verlag Berlin (1987)
- [132] J. A. C. Broekaert: ICP-Massenspektroskopie. Analytiker Taschenbuch Bd.9, S. 127 Akademie-Verlag Berlin (1990)
- [133] R. Stahlberg, P. Gründler Präzisionsanalyse und Stochiometriebestimmung. Analytiker Taschenbuch Bd. 10 S.30 Akademie-Verlag (1991)

- [134] G. Knapp, W. Wegschneider: Grenzen der Atomabsorptionsspektroskopie. Analytiker Taschenbuch Bd.1 S.149 Akademie-Verlag Berlin (1980)
- [135] R. Klockenkämpfer: Röntgespektralanalyse am Rasterelektronenmikroskop. Analytiker Taschenbuch Bd.1 S.269 Akademie-Verlag Berlin (1980)
- [136] G. R. Hertel: The First Ionization Potentials of the Lanthanides. J. Chem. Phys. 48, S. 2053 - 2058 (1968)
- [137] K. Dittrich: Flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie. Analytiker Taschenbuch Bd.8 S.38 Akademie-Verlag Berlin (1989)
- [138] H.- J. Hoffmann, R. Röhl; Plasma-Emissionsspektroskopie. Analytiker Taschenbuch Bd.5 S.69 Akademie-Verlag Berlin (1985)
- [139] A. Walsh: Spektrochim. The application of Atom Absorption Spectra to the Chemical Analysis. Acta 7 S.108 - 117 (1955)
- [140] M. Lederer: Actualities Sci. Ind. 1181 1/131 (1952)
- [141] F.R. Hartley, A. W. Wylie: Nature 161, S. 241 (1948)
- [142] <http://www.chem.globe.org/ptoe/>
- [143] H. Richter: Recovery of R.E. from Trichromatik Fluoreszenz Lamps. Forum on Rare Earth Technology and Trade. Peking (5.-7.10. 1998)
- [144] H. Richter : persönliche Mitteilung per e-mail (Juni 2013)
- [145] <http://www.ag.de/seltenerden-storkwitz-ag-gutauchten-bestatigt-schatzung> (31.1.2013)
- [146] H. Richter: Rückgewinnung Seltener Erden. Vortrag XII. Tagung Seltene Erden Hamburg (2.- 4. 12. 1999)
- [147] R. Roth et al.: ecomed Sicherheit, ecomed Verlagswesen AG Co KG (2004)
- [148] C. Witt et al.: Behcet's Syndrome with pulmonary involvement.... Respiration 63 (3)195-98 (1996)
- [149] N. A. Serafini et al.: Palliation of pain associated with metastatic bone cancer.... J. Nucl. Medicine 15, S. 784- 795 (1998)
- [150] S. Lehenberger et al.: The low-energy  $\beta$ - and electron emitter  $^{161}\text{Tb}$  as an alternative .... J. Nucl. Med. Bio. 38, S.917 – 24 (2011)
- [151] W. Włodarczyk et al.: Fast 2D-Monitoring of small temperature change for hyperthermia using magnetic resonance. J. Magn. Reson. Imag. 8, S. 165-174 (1998)

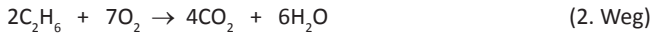
- [152] C. Vallbracht et al.: Interventionelle Gefäßtherapie Steinkopff-Verlag Darmstadt (2002)  
EAN 978 364 263 2969
- [153] E. Merian et al.: Elements and their Compounds in the Environment. Wiley-VCH Verlag  
2. Auflage Weinheim (1991)
- [154] B. Adler, H. Ziesmer: Chemische Karzinogenese von A bis Z. Ein Lexikon: Deutscher  
Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996) ISBN 3-342-00678-1
- [155] MRT-Kontrastmittel: [http://www.idir.uniklinikum-jena.de/mrt\\_kontrastmittel.html](http://www.idir.uniklinikum-jena.de/mrt_kontrastmittel.html)
- [156] R. Müller et al.: Die Seltenen Erdmetalle Sc, Y und La - ihre ökologische, toxikologische  
und medizinische Relevanz. Vortrag 23 Workshop FSU-Jena (2006)
- [157] K. Roth: NMR-Tomographie. Chemie in unserer Zeit 16, S. 35 (1982)
- [158] C. Casado-Martinez: Ökotoxizität der Seltenen Erden. Infoblatt des centre ecotox  
(6.2013)
- [159] S. Kulaksiz, M. Bau: Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-Bound Sm, La and  
Gd. Earth and Planetary Science Letters 362, S. 43-50 (2013)
- [160] Prinzipskizze aus Prospektmaterial der Fa. analyticon instruments gmbh Rosbach v. d.  
Höhe
- [161] [www.telekom.de/handyankauf](http://www.telekom.de/handyankauf)
- [162] U.S. Department of Energy 2011 : Critical Materials strategy
- [163] T. W. Ellis et al.: Methods and opportunities in the recycling of rare earth based materi-  
als. In The minerals, Metals & Materials Society, Warrendale Pennsylvania pp 199 (1994)
- [164] K. Binnemans et al.: Recycling of rare earth. J. Cleaner Produktion 51, S. 1-22 (2013)
- [165] A. Walton, A. Williams: Rare earth recovery. Mater. World 19, S. 24-26 (2011)
- [166] Autorenkollektiv: Stabilizing the magnetic moment of single holmium atoms by symmet-  
ry. Nature 503 242-246 (2013)
- [167] H. Richter et al.: Verfahren zur Gewinnung von Seltenen Erden aus Phosphorofen-  
schlacke. DD 51 027 (8. 11. 1965)
- [168] H. Richter persönliche Mitteilung. e-Mail vom (26. 11. 2013)
- [169] R. Müller et al.: Uranium transfer in the food chain .... 13. Österreichische Chemietage  
August (2009) Vienna University of Technology, Book of Abstracts GÖCH P 067



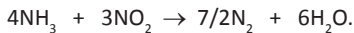
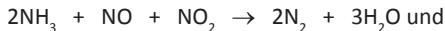
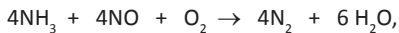
# Erläuterungen/Glossar

**AAS** Atom-Absorptions-Spektroskopie siehe Spektroskopie (Kap. 8, 12)

**Abgaskatalyse** umfasst Verfahren der katalytischen Nachbehandlung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren zwecks Minimierung der Schadstoffemission. Bei Ottomotoren werden die Schadstoffe CO, NO und unverbrauchter Kraftstoff aus dem Abgas nach drei verschiedenen Reaktionswegen (Drei-Wege-Katalysator) eliminiert:



Als Katalysatoren dienen die drei Metalle der Pt-Gruppe: Pt, Rh und Pd. Nur in Verbindung mit der  $\lambda$ -Sonde können diese Oxidationsprozesse optimal gesteuert werden (Kap. 6.4.4). Ferner dienen sogenannte SCR-Katalysatoren zur Entfernung von Stickoxiden aus Verbrennungsanlagen (Müllverbrennungsanlagen, Gasturbinenkraftwerke, Großfeuerungsanlagen und Dieselmotoren). Dazu wird in den Abgasstrom eine wässrige Harnstofflösung eingespritzt, die sich thermisch zu  $\text{NH}_3$  zersetzt. Das gebildete  $\text{NH}_3$  reduziert die Stickoxide zu elementarem Stickstoff:



Die Beseitigung von NOx-Verbindungen erfolgt in sogenannten DeNOx-Anlagen selektiv. (Kap.6.5.2)

**AES** Atomemissionsspektralanalyse siehe Spektroskopie (Kap. 8, 12)

**anthropogen** (griech. andropos Mensch und genesis Zeugung) Attribut zur Charakterisierung von Stoffen, die durch menschliches Handeln oder Fehlverhalten in die Umwelt (Pedo-, Hydro- oder Atmosphäre eingebracht werden. (Kap. 3.4)

**Bahndrehimpuls(quantenzahl)** siehe Bohrsches Atommodell (Kap.3.3, 6.3, 12)

**Bandbreite** Kenngröße in der Signalverarbeitung, die die Breite eines Frequenzspektrums kennzeichnet. Sie ergibt sich als Differenz von oberer minus unterer Grenzfrequenz und wird prinzipiell in der Dimension [Hz] angegeben. Falls das Übertragungsmedium z. B. im Wellenleiter NIR-Strahlung ist, rechnet man die Bandbreite

aus der Wellenlängendifferenz des optischen Überträgers über die Lichtgeschwindigkeit in die Frequenz um (siehe auch Elektromagnetisches Spektrum). Die Übertragungssysteme des Telefons müssen die Frequenzanteile der Sprache übertragen, also die Grenzfrequenzen tiefer Töne von 300 [Hz] sowie hoher Töne 3400 [Hz] unverzerrt wiedergeben. Sie besitzen damit eine Bandbreite von 3100 [Hz]. Die Bandbreite von Glasfaserkabeln liegt im Bereich von [GHz]. (Kap. 6.2.4, 6.2.10)

**Barn** eine Maßeinheit in der Kernphysik für den Wirkungsquerschnitt. Das Barn stellt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dar, dass die Absorption zwischen einem Projektil (Kernteilchen) und einem Target eintritt.  $1b = 10^{-28} [m^2] = 10^{-4} [pm^2]$ . (Kap 6.8.2)

Im erweiterten **Bohrschen** Atommodell, benannt nach N. BOHR, bewegen sich Elektronen in Schalen bzw. Orbitalen um den Atomkern. Diese Elektronen lassen sich durch vier Parameter umfassend charakterisieren. Es sind die Hauptquantenzahlen  $n$ , die die Energien der Elektronen definieren. Ferner gehören dazu der Bahndrehimpuls, der durch die Bahndrehimpulsquantenzahl, auch Nebenquantenzahl  $l$  genannt, abgebildet wird, sowie eine magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl  $m$ , kurz Magnetquantenzahl genannt, die die Richtungsquantelung der Elektronen im äußeren Magnetfeld kennzeichnet, sowie die Spinquantenzahl  $s$ . Letztgenannte Zahl beschreibt den Eigendrehimpuls des Elektrons (Tab. 12.1). Bahndrehimpuls  $l$  und Spin  $s$  nehmen nicht beliebige, sondern nur bestimmte Orientierungen zueinander ein. Die erlaubten sind durch den Gesamtdrehimpuls  $j$  gegeben. So ergeben sich für das Elektron mit  $s = +/\!-\! \frac{1}{2}$  für jedes  $l$  2 Einstellungen  $j = l + \frac{1}{2}$  bzw.  $j = l - \frac{1}{2}$ .

**Tabelle 12.1: Notation der Quantenzahlen eines einzelnen Elektrons**

Quantenzahl	Notation	Zusammenhang	Bemerkung
Hauptquantenzahl	$n$	$n = 1, 2, 3, \dots$	K-, L-, M-, N-, ..., -Schale
Bahndrehimpuls (Nebenquantenzahl)	$l$	$l < n$	Quantelung desBahndrehimpulses
Magnetquantenzahl	$m$	$m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l - 1, +l$	Orientierungen im äußeren Magnetfeld
Spinquantenzahl	$s$	$s = +\frac{1}{2}, s = -\frac{1}{2}$	Eigendrehimpuls des Elektrons
Gesamtdrehimpuls- quantenzahl	$j$	$l + s, l + s - 1, \dots,  l - s $	$l$ und $s$ zueinander nicht beliebig orientiert



Zur vollständigen Charakterisierung eines Elektronenzustandes, auch Elektronenkonfiguration genannt, schreibt man die Hauptquantenzahl  $n$  vor die mit den Buchstaben **s, p, d, f** gekennzeichnete Nebenquantenzahl  $l$ . Die Anzahl der in  $l$  enthaltenen Elektronen wird an das Symbol für  $l$  hochgestellt angefügt. Um den Ausdruck bei schweren Elementen, wie z. B. den Seltenen Erden, nicht endlos lang ausschreiben zu müssen, werden jeweils nur die Elektronen der äußeren 1. bis 3. Schalen explizit gekennzeichnet, die Elektronen der inneren Schalen mit dem Symbol für die letzte vollaufgefüllte Edelgaskonfiguration dagegen abgekürzt. Für das Gadoliniumatom ergibt sich mithin  $[\text{Xe}]$  für die aufgefüllte 5. Schale,  $4f^8$  für die 8 Elektronen in der tiefer liegenden 4. Schale und  $6s^2$  für die beiden Elektronenzustände in der 6. Schale, also insgesamt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^8 6s^2$ .

Treten in einer Schale mehr als ein Elektron auf, addieren sich die einzelnen Spin- und Bahndrehimpulszahlen vektoriell zum Gesamtspin  $S = \sum s_i$ , bzw. zum Bahndrehimpuls  $L = l \sum m_l$ . Ferner können der Gesamtspin  $S$  und der Bahndrehimpuls  $L$  zum Gesamtdrehimpuls  $J$  koppeln (Russel-Saunders-Kopplung) und bilden die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls mit  $J = L + S$ . Die vektorielle Addition erfolgt nach den Regeln von Hund. Es gilt:  $J = |L - S|$  bis zur Halbbesetzung einer Schale, bzw.  $J = |L + S|$  bis zur Vollbesetzung. Die Kombinationen von  $S$  und  $L$  bestimmen den sogenannten Grundterm. Er ist durch die Notation:  $^{2S+1}L_J$  charakterisiert, wobei die Zustände für  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  mit den Großbuchstaben S, P, D, F, G, H, I,... bezeichnet werden. Z. B. besitzt das 3-fach positive geladene Gadolinium Ion  $\text{Gd}^{3+}$  in der 4f Schale 7 Elektronen, die nach der zweiten Regel von Hund bis zur Halbbesetzung einer Schale alle parallel zueinander angeordnet sind. Der Gesamtspin beträgt somit  $S = 7/2$ . Diese 7 Elektronen haben 7 unterschiedliche Bahndrehimpulse, die durch die Quantenzahlen:  $m_l = 3, m_l = 2, m_l = 1, m_l = 0, m_l = -1, m_l = -2$  und  $m_l = -3$  charakterisiert werden. Diese Addition ergibt einen Bahndrehimpuls von  $L = 0$ . Durch vektorielle Addition von  $L$  und  $S$  erhält man weiterhin die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  nach der vierten Regel von Hund mit  $J = |L - S|$  zu  $7/2$ . Damit besitzt der Grundterm für das Gadoliniumion  $\text{Gd}^{3+}$  die Notation  $^8S_{7/2}$ . Durch Energieaufnahme können die Elektronen diesen Grundterm verlassen und zu angeregten Zuständen übergehen. Für erlaubte Übergänge gelten die Auswahlregeln:  $\Delta L = \pm 1$  und  $\Delta J = 0, \pm 1$ , ausgenommen der verbotene Übergang  $J = 0 \rightarrow J = 0$ . Bei der Elektronenanregung von wässrigem, 3-wertigen Europiumhalogeniden gehen z. B. die Europiumionen aus einem  $^7F_0$ -Zustand in einen  $^7F_1$ -Zustand über mit  $J = +1$ . Trotz dieser Einschränkungen durch die Auswahlregeln sind die Emissionsspektren in der **AES** sehr linienreich und mitunter ziemlich unübersichtlich. (Kap. 3.3, 8.5)

**Bohrsche Magneton** Das magnetische Moment von Atomen, Ionen oder Molekülen wird in Einheiten des Bohrschen Magnetons ausgedrückt. Es ergibt sich aus dem Bahndrehimpuls  $L$  einer Punktladung mit der Masse  $m$  ein magnetisches Moment  $\mu = \mu_B 2\pi L/h$ , wobei die Größe  $\mu_B = q h / 4\pi \cdot m$  das Magneton des Teilchens mit der Masse  $m$  ist. Für das Elektron mit der Masse  $m_e$  und der Ladung  $e$  ergibt sich  $\mu = e h / 4\pi m_e = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ [J/T]}$ .

Das magnetische Moment eines Elektrons mit den Quantenzahlen  $l$  und  $s$  setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Bahnmoment  $m_l = \mu_B l(l+1)$  und dem Spinnmoment  $m_s = \mu_B s(s+1)$ . Das resultierende Gesamtdrehmoment  $m_r$  ergibt sich aus der Addition beider Momente zu  $m_r = m_s + m_l$ . Das Gesamtmoment präzidiert um die Richtung des mechanischen Drehimpulses, da der mechanische Drehimpuls nicht mehr mit der Richtung des magnetischen Gesamtmomentes übereinstimmt. (Kap.3.1, 3.3)

**Boltzmann-Verteilung**, nach L. BOLTZMANN das Verhältnis von angeregten ( $N_2$ ) zu nicht angeregten Atomen ( $N_1$ ) im Wärmebad (siehe Abb. 12.9). Es gilt  $N_2/N_1 = e^{-E/kT}$ . Dabei kennzeichnet  $E$  die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Niveau,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Anzahl der angeregten Atome nimmt mit steigender Temperatur  $T$  zu. (Kap.8.2, 12)

Die **Braggsche**-Gleichung beschreibt die Interferenz von Wellen an 3-dimensionalen Kristallgittern:  $n \lambda = 2d \sin \Theta$ , mit  $\lambda$  der Wellenlänge und  $d$  dem Gitterabstand paralleler Schichten im Kristall. Die Beziehung zwischen  $\lambda$  und dem Beugungswinkel  $\Theta$  nutzt man in der RFA zur Strahlungsdispersion. (Kap. 8.2)

**Brekzie** (ital. Breccia Bruch) Sedimentgestein aus verkitteten Gesteinstrümmern (Kap. 4.2)

**Cassiopeium** Stern im nördlichen Himmel, in Analogie zum Cer von AUER v. WELSBACH vorgeschlagener früherer Name einer Seltenen Erde, die später in Lutetium umbenannt wurde. (Kap. 2)

**Crackung** (engl. to crack zerspringen, zerbrechen) in der Erdölverarbeitung die katalytische Umwandlung langkettiger Kohlenwasserstoffe in kurzkettige. (Kap. 6.5)

**Curie-Temperatur/Ne'el-Temperatur** Als Curie-Temperatur, benannt nach P. Curie, bezeichnet man jene Temperatur, bei deren Erreichen ferromagnetische Eigenschaften von Ferromagneten und Ferriten vollständig verschwinden, die Stoffe oberhalb dieser Temperatur nur noch Paramagnetismus besitzen.

**Tabelle 12.2: Curie-Temperaturen ausgewählter Ferromagnete**

Element	Curie-Temperatur in [K]	Element	Curie-Temperatur in [K]
Co	1395	Gd	289
Fe	1033	Dy	85
Ni	627	Ho	20

Sie kann wie beim Cobalt oder Eisen bei sehr hohen Temperaturen  $>1000$  [K] liegen. Seltene Erden besitzen allerdings sehr tiefe Curie-Temperaturen (Tab. 12.2). Das Temperaturverhalten bei antiferromagnetischen Stoffen zeigt dagegen einen etwas anderen Verlauf. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die man als Ne'el-Temperatur, benannt nach L. Ne'el, bezeichnet, nimmt die magnetische Suszeptibilität mit steigender Temperatur ab und geht in Paramagnetismus über. Unterhalb der Ne'el-Temperatur fällt die Suszeptibilität ebenfalls mit fallender Temperatur ab. Die Ne'el-Temperatur beträgt z. B. für das CoO 291[K]. (Kap. 6.3.2)

**Didym** (griech. didymos Zwilling) Gemisch aus den SE-Elementen Nd und Pr. (Kap. 2)

**Dielektrikum** Bezeichnung für einen nichtmetallischen, nicht elektrisch leitenden Stoff, auch Paraelektrikum genannt. Bringt man ein Dielektrikum in ein elektrisches Feld ein, so verringert sich dessen Feldstärke um einen stofftypischen Betrag  $k$ , während die Kapazität um das  $k$ -fache ansteigt. Die Größe  $k$  nennt man Dielektrizitätszahl oder auch Permittitätszahl [91]. Sie beträgt im Vakuum 1, für Luft ist sie  $>1$ . Für den Bau von Kondensatoren werden Stoffe mit hoher Permittität benötigt. Unter den keramischen Werkstoffen gehören Oxide vom Ti, Hf, Ta, aber neuerdings auch **La** und **Pr** zu solchen Materialien. (Kap. 6.4.5)

**Dotierungen** (lat. dotare ausstatten) Einbringen von Fremdionen in ein Wirtsmaterial durch Ionenimplantation, Diffusion, Sublimation oder Elektrophorese, wobei die dotierten Mengen im Konzentrationsbereich  $0,1 < m(D) < 100$  [ppm] liegen. Handelt es sich bei dem Wirtsmaterial z. B. um Granate [20], lassen sich durch Zudosierung der SE-Elemente Nd, Yb, Er oder Pr zum Grundmaterial Yttrium-Aluminium-Granat YAG-Festkörperlaser verschiedener Wellenlängen herstellen. (Kap. 6.2)

**EDFA** (engl. Akronym für erbium-doped fiber amplifiers Er-dotierter Glasfaserverstärker). Der EDFA-Verstärker wird mit einem Halbleiterlaser optisch gepumpt und verstärkt optische Signale, ohne sie dazu vorher in elektrische Signale wandeln zu müssen. (Kap. 6.2.4)

**EDTA** (engl. Akronym für ethylendiamin-tetraacetic-acid Ethylendiamin-tetraessigsäure) Komplexbildner, der mit  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen Chelate bildet. Derivate mit ähnlicher Struktur und Komplexiereigenschaft sind DOTA, MEO-DO3A (Struktur Abb.6.11), EDTMP oder DTPA, die in der medizinischen Diagnostik eingesetzt werden (Kap. 5.3, 6.7.3)

**Elektromagnetisches Spektrum** umfasst Strahlung von 1 bis  $10^{14}$  [MHz], also von Radiowellen, Wärmestrahlung, sichtbarer und UV-Strahlung bis zur Röntgenstrahlung. Die Wertintervalle in Tabelle 12.3 wurden aus den realen Messbereichen der spektroskopischen Untersuchungsmethoden umgerechnet. Die Charakterisierung der Strahlung erfolgt in der Praxis jedoch nicht ausschließlich in Frequenzen  $\nu$ , sondern u. a. auch nach Wellenlängen  $\lambda$  bzw. Wellenzahlen  $1/\lambda = \bar{\nu}$ .

**Tabelle 12.3: Spektralbereiche im elektromagnetischen Spektrum**

<b>Spektralbereich</b> (Analysenverfahren)	<b>Wellenlänge <math>\lambda</math></b> in [nm bis cm]	<b>Wellenzahl <math>1/\lambda</math></b> in [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Frequenz <math>\nu</math></b> in [Hz bzw. 1/s]
<b>Radiowellen</b> (MRT, NMR-Spektroskopie)	-	-	$10^6 - 10^8$
<b>Mikrowellen</b> (Hochfrequenzspektroskopie)	60 - 0,3 [cm]	0,016 - 3,3	$5 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^{11}$
<b>Infrarot (IR)</b> (Infrarotspektroskopie)	$10^2 - 2,5$ [ $\mu\text{m}$ ]	$102 - 0,4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{10} - 1,2 \cdot 10^{12}$
<b>nahes Infrarot (NIR)</b> (NIR-Spektroskopie)	2,5 - 0,7 [ $\mu\text{m}$ ]	$0,4 - 1,42 \cdot 10^4$	$1,2 - 4,28 \cdot 10^{14}$
<b>sichtbares Licht (VIS)</b> (VIS-Spektroskopie)	700 - 400 [nm]	$1,42 - 2,5 \cdot 10^4$	$4,28 - 7,5 \cdot 10^{14}$
<b>Ultraviolette Strahlung (UV)</b> (UV-Spektroskopie)	400 - 190 [nm]	$2,5 - 5,26 \cdot 10^4$	$>10^{14} - 10^{18}$
<b>Röntgenstrahlung</b> (Röntgenfluoreszenz)	0,1 [nm]	-	$>10^{18}$

Der Zusammenhang zwischen den drei physikalischen Größen ist über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  gegeben. Sie beträgt  $2,997\,925\,108$  [m/s]. Es gilt:

$$c = \lambda \nu$$

mit der Dimension [m/s].

Für die Energie der Strahlung ergibt sich:

$$E = h \nu = h c / \lambda = h c \bar{\nu},$$

wobei die Größe  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum charakterisiert und  $6,626 \cdot 10^{-34}$  [J/s] beträgt. Mithin ist die Wellenzahl  $1/\lambda = \bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] eine Energie proportionale Größe. Es gelten folgende Umrechnungen

$$1/\lambda = \bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 10^4 / \lambda [\mu\text{m}] = 10^7 / \lambda [\text{nm}]. \quad (\text{Kap. 3, 6, 8})$$

**Eluat** (lat. eluere auswaschen) ausgetragenes Gemisch aus Lösungsmittel und Substanz, bei der Trennung der SE, z. B. eine wässrige Elementfraktion. (Kap. 5.3)

**Endoskopie** (griech. endon und skopein von innen beobachten) Untersuchung oder Manipulation am lebenden Organismus oder an technischen Hohlräumen, in der Medizin u. a. in Form der Endoskopie-Therapie, einem minimal-invasiven operativen Eingriff mittels YAG-Laser. (Kap.6.2, 6.9)

**Europiumanomalie** Erscheinung, die unterschiedliche Eu-Konzentrationen in Mineralien kennzeichnet. Sie kann in bestimmten Gesteinsmaterialien etwas höher sein, dann spricht man von einer positiven Eu-Anomalie oder etwas niedriger, dann entsprechend von einer negativen Eu-Anomalie, als die durchschnittliche Konzentration der sie umgebenden Gesteinsart. Bei erhöhten Eu-Konzentrationen wurden die Eu<sup>2+</sup>-Ionen aus dem Redoxgleichgewicht  $\text{Eu}^{3+} / \text{Eu}^{2+}$  des flüssigen Magmas dadurch entfernt, dass sie anstelle von Strontium oder Calcium in die sie umgebende Matrix, z. B. Kalifeldspat, eingebaut sind. In mafidischer Gesteinsmatrix können dagegen die 2-wertigen Europiumionen wegen ihres zu großen Ionenradius nicht anstelle von Eisen oder Magnesium in die Gesteinsmatrix eingebaut werden, sind mithin in abgereicherter Konzentration in diesen Gesteinen vorhanden. (Kap.3.2, 4.2, 12)

**Euxenit** oxidisches SE-Mineral, das wegen seiner Elementvielfalt auch als „Mülleimermineral“ bezeichnet wird und die Zusammensetzung Y, Ca, Er, La, Ce, U, Th (Nb, Ta, Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> besitzt. (Kap. 5.1)

**Extinktionskoeffizient** (lat. extinctio Auslöschung), der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  bildet das physikalische Maß für die Stärke einer Strahlungsabsorption im IR-, NIR- oder im UV/VIS-Bereich. Er ist immer Wellenlängen bezogen und wird analytisch zur Konzentrationsbestimmung bei den genannten Analysemethoden genutzt. Der Extinktionskoeffizient ist Ausdruck sowohl für die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit als auch Besetzungsdichte eines Termüberganges. Es gilt  $\epsilon_\lambda = f(N_i, w_{ij})\lambda$ , wobei  $N_i$  die

Besetzungsdichte des Niveaus  $i$  und  $w_{ij}$  die Wahrscheinlichkeit für den Termübergang vom Niveau  $i$  zu dem Niveau  $j$  darstellen. (Kap. 6.2, 8.6)

**Faraday-Effekt** nach M. Faraday benannter Effekt, der die Drehung linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung unter Einfluss eines starken Magnetfeldes beschreibt. Die Drehung der Polarisationssebene ist dabei umso größer, je stärker die angelegte magnetische Flussdichte  $B$  ist. (Kap. 6.4)

**Faraday-Rotator** optisches Gerät, das linear polarisiertes Licht unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes um einen bestimmten Winkel dreht. Die Größe der Verdrehung ist proportional der Verdet-Konstanten  $V$ , der gewählten Magnetflussdichte  $B$  und der Länge  $d$ , auf der das Magnetfeld auf die Lichtstrahlung einwirken kann:  $\theta = V B d$ . Die Verdet-Konstante ist eine Materialkonstante und hat die Einheit [rad/T m]. Ein optischer Faraday-Rotator zwischen zwei um  $45^\circ$  gedrehten Polarisationsfiltern wirkt als optischer Isolator und wird u. a. in der Lasertechnik eingesetzt, um unerwünschte Rückreflexion zu unterdrücken. Dieses Gerät bezeichnet man auch als Faraday-Isolator oder in formaler Analogie zur elektrischen Diode auch als „optische Diode“. (Kap. 6.2.10)

**Farbmischung** Erstellung von Farben aus anderen Farben. Man unterscheidet zwischen additiver und subtraktiver Farbmischung. Bei der additiven Farbmischung setzt man einen Farbton durch Überlagerung anderer Farben zusammen, z. B. die Farbe Magenta aus den Farben Blau und Rot (Abb. 12.1). Entsteht der Farbeindruck durch Ausblenden spektraler Teilbereiche, spricht man von subtraktiver Farbmischung. So kann z. B. die Farbe Gelb durch Wegfiltern von Blau, die Farbe Cyan durch Weglassen von Rot bzw. die Farbe Magenta durch Ausblenden von Grün erzeugt werden [85].

Die additive Farbmischung bildete die Basis der Farbgebung früherer Farbfernsehergeräte. Aus den drei Grundfarben Blau, Grün und Rot, durch die entsprechenden Farbstoffe auf der Innenoberfläche der Bildröhre aufgetragen, können durch die Kathodenstrahlen alle Farbtöne generiert werden. (Kap.6.2.6)

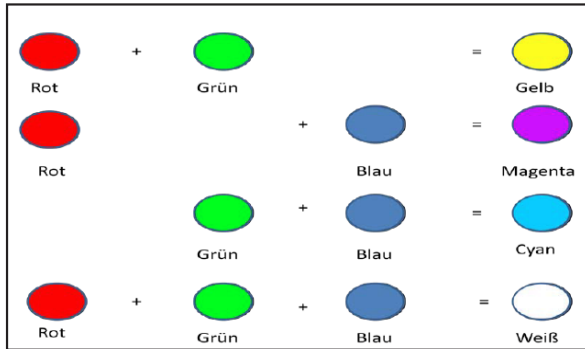


Abbildung 12.1: Prinzip der additiven Farbmischung

**Farbwiedergabeindex** eine Größe, die die Natürlichkeit einer künstlichen Lichtquelle wiedergibt. Der Indexwert von  $R_a = 100$  bedeutet eine völlig natürliche Wiedergabe und stellt den Maximalwert dar. Die  $R_a$ -Werte werden durch Vergleich zu 8 verschiedenen Farbproben ermittelt und die Einzelwerte aufsummiert. (Kap 6.2.9)

**ferrimagnetisch** siehe Ferrite (Kap 6.2.2, 6.3.2, 6.5)

**Ferrite** (lat. ferrum Eisen) sind nicht oder schlecht leitende ferrimagnetische Werkstoffe aus keramischen Materialien. Ferrite bestehen aus Metalloxiden mit **Spinell-** oder **Granat-**Struktur. Sie werden in hart- und weichmagnetische Ferrite unterteilt. Hartmagnetische Ferrite enthalten zusätzlich zur Hauptkomponente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Elemente Ba oder Sr und werden u.a. als Dauermagnetwerkstoffe verwendet. Weichmagnetische Ferrite zeichnen sich durch geringe **Koerzitivfeldstärken** aus und werden als Spulenkern eingesetzt. Die Existenz des Ferrimagnetismus erklärt sich auf der Basis von Kristall-Untergruppen. Im Spinell bzw. Granat bilden die Kationen die tetraedrische (t) Untergruppe A bzw. die oktaedrische (o) Untergruppe B.

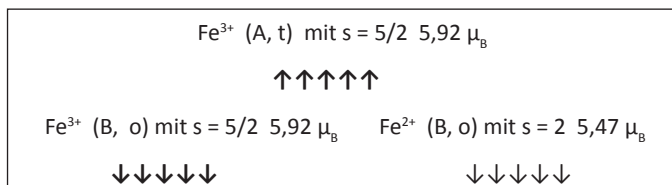


Abbildung 12.2: Ferrimagnetismus beim  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Spinell

Die Kopplung der magnetischen Momente der Kationen in den Untergruppen erfolgt zwar antiferromagnetisch. Dennoch stellt sich durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen ein Restmagnetismus ein. Er ergibt sich im Falle des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ ), einem Mischoxid aus 2- bzw. 3-wertigem Eisen, aus der Wechselwirkung der atomistischen Spins der Fe-Ionen, in den beiden Untergittern A bzw. B. Die Spins der Kationen der t-Plätze koppeln mit denen auf den o-Plätzen. Trotz antiparalleler Spinnkopplung resultiert ein magnetisches Restmoment von der Größe:

$$\mu_{\text{res}} = \mu(\text{B-Plätze}) - \mu(\text{A-Platz}) = 4,9 \mu_{\text{B}} \quad (\text{Kap. 6.4.1})$$

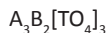
**Fluoreszenz** siehe Lumineszenz (Kap. 6, 8, 12)

**Frequenzverdopplung** Erscheinung, dass in einem nichtlinearen Medium bei intensiver Durchstrahlung auch Emissionen mit doppelter Frequenz und halber Wellenlänge erzwungen werden können, denn Frequenz  $\nu$  und Wellenlänge  $\lambda$  sind über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  miteinander verknüpft:  $\nu \cdot \lambda = c$ . So entsteht z. B. beim Nd-dotierten YAG-Laser aus der NIR-Strahlung bei 1064 [nm] auch grünes Licht mit 532 [nm]. (Kap. 6.2.1)

**Gefahrstoffkennzeichnung** für Seltene Erden siehe H- und P-Sätze. (Kap. 3.4)

**Goldschmidt Regeln** V. M. GOLDSCHMIDT postuliert einen Kationenaustausch in Magneten für den Fall, dass der Unterschied in den Ionenradien nicht >15% beträgt (Regel 1). Dabei wird bei Ionen gleicher Ladung das Ion mit dem kleineren Radius bevorzugt eingebaut (Regel 2) und bei Ionen gleicher Radien das Ion höherer Ladung (Regel 3) [18]. Ob ein Austausch eines Ions A durch das Ion B in oxidischer Matrix zustande kommt, entscheidet nach Goldschmidt ein sogenannter  $t$ -Wert. Er ergibt sich aus den Ionenradien der beteiligten Elemente zu  $t = (r_{\text{A}} + r_{\text{O}}) / [2(r_{\text{B}} + r_{\text{O}})]^{1/2}$ , wobei  $r_{\text{A}}$ ,  $r_{\text{B}}$  und  $r_{\text{O}}$  die Ionenradien der Ionen A, B bzw. des Sauerstoffes sind. Dieser Faktor muss im Bereich  $0,8 \leq t \leq 1,1$  liegen, wenn ein Austausch des Ions A durch das Ion B erfolgreich in einem Oxid stattfinden soll. (Kap. 4.2)

**Granat** Bezeichnung für eine Kristallstruktur des Types



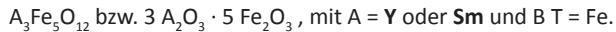
A: vorwiegend 2-wertigen Ionen wie Mg, Fe, Ca, aber auch **Y**, **Gd**, **Sm**;

B: 3-wertigen Ionen wie Al, Ga, Fe oder **Sc**;

T: Ionen von Si, Al, Ga, Fe.



Dabei sind die Ionen T stets durch 4 O-Atome umgeben (Inselstrukturen), die Ionen B von 6 O-Atomen und die Atome A von 8 O-Atomen. Äquivalente Darstellungen für SE-haltige Ferrite mit Granatstruktur wären:



Bekannte Granate aus den Elementen Yttrium und Aluminium, mit Seltenen Erden dotiert, bilden z. B. die Wirtsgitter für Festkörperlaser. Solche Granat-Einkristalle werden nach dem Verfahren von Czochralski [6] in einer Größe bis zu 300 [mm] Länge und einem Durchmesser bis zu 100 [mm] gezüchtet. (Kap. 6.2)

**Hall-Heroult-Prozess** im Jahre 1886 von Ch. M. HALL bzw. P. Heroult entwickelte Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von Aluminium aus  $Al_2O_3$ , bei dem zur Absenkung der sehr hohen Schmelztemperatur des Aluminiumoxides das Oxid in Kryolith ( $Na_3[AlF_6]$ ) gelöst wird. (Kap 5.4)

**HDD** (engl. Akronym für hard disk driver Diskettenantrieb) Schwingspulenmotoren zum Antrieb von Diskettenlaufwerken. (Kap 6.3.2, 7.3 )

**H- und P-Sätze** sind international gebräuchliche Sicherheitshinweise im Umgang mit Gefahrstoffen. H-Sätze, (engl. Hazard statements Gefährdungshinweise) beschreiben physikalische, gesundheitliche oder Umweltrisiken, die beim Umgang mit oder bei der Zubereitung von Stoffen von diesen ausgehen können. Die P-Sätze, (engl. Precautionary statements Sicherheitshinweise) geben Hinweise für die Aufbewahrung, Prävention, Reaktion oder Entsorgung. Im Weiteren werden nur die für den Umgang mit SE zutreffenden Gefahrstoffkennzeichnungen angeführt:

**H-Sätze** (nur SE-relevante Gefährdungen)

- 228 entzündbare Stoffe
- 250/251/252 entzündet sich an der Luft, selbsterhitzungsfähig
- 260 bei Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase
- 312/315/319 gesundheitsschädlich bei Hautkontakt, Hautreizungen, Augenreizungen
- 332/335 gesundheitsschädlich bei Einatmen, reizt Atemwege

**P-Sätze** (nur SE-relevante Sicherheitshinweise)

- 210 vor Hitze, Funken oder offener Flamme schützen
- 222 Kontakt mit Luft nicht zulassen
- 231/232 unter Inertgas handhaben, vor Feuchtigkeit schützen

- 240/241 Behälter erden, ex-geschützte Betriebsmittel benutzen
- 261 Einatmen von Stäuben vermeiden
- 280/305/351 Schutzhandschuhe tragen, Schutzbrille tragen, mit Wasser spülen
- 501 nur in Behältern zuführen. (Kap. 3.4)

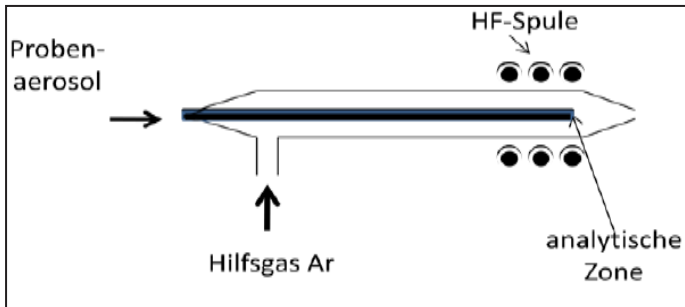
**hotspot-Vulkanismus** (engl. hot spot heißer Flecken) Vulkanismus, der auf thermischen Anomalien des tieferen Erdmantels, aber nicht auf plattentektonischen Prozessen basiert. (Kap. 4.2)

**Hundsche Regeln** beschreiben die Anordnung der Elektronen im Bohrschen Schalenmodell. Die vier von F. Hund aufgestellten Regeln stellen Verarbeitungshinweise zur vektoriellen Addition der Spin- und Bahndrehimpulsmomente der Elektronen dar. So lautet die erste Regel, dass volle oder halbbesetzte Schalen den Gesamtspin Null haben, die zweite Regel, dass der Gesamtspin bei Beachtung des **Pauli-Prinzips** maximal sein muss, d. h. die Spins der einzelnen Elektronen sich möglichst parallel zueinander orientieren. Die dritte Regel definiert, dass der Gesamtbahndrehimpuls unter Beachtung des Pauli-Prinzips einen maximalen Wert annimmt, also sich aus  $L = l + (l-1) + \dots$  ergibt. Die vierte Regel beinhaltet die Bildungsvorschrift zur Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$ . Sie ergibt sich bei weniger als halb gefüllten Schalen zu  $J = l - s$  und bei mehr als halbgefüllten Schalen zu  $J = l + s$ . (Kap.3, 2)

**Hysterese** (griech. hysteros hinterher) Unter dem Begriff der Hysterese versteht man allgemein die Fortdauer eines Zustandes nach Wegfall der auslösenden Ursache, im Spezialfall des Magnetismus das Verbleiben der Magnetisierung oder Resten davon nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes. D. h., die magnetische Flussdichte hängt nicht ausschließlich von der äußeren Feldstärke, sondern auch von deren zeitlichem Verlauf ab. (Kap. 6.3.3)

**inch** englisches Längenmaß, 1 inch entspricht 25,4 Millimeter, 1[in] = 24,5 [mm]. (Kap. 6.3.5)

**ICP** (engl. Akronym für inductively coupled plasma induktiv gekoppeltes Plasma) Anregungsmethode zur Elementbestimmung bei Temperaturen von 104 [K]. Die Energieübertragung von einem, den Plasmabrenner umgeben Frequenzgenerator, auf das Probenaaerosol erfolgt durch ein Hilfsgas, z. B. Argon. Dabei tritt neben der Verdampfung und Atomisierung der Probe auch deren elektronische Anregung sowie Ionisierung ein. (Kap.6.7.2, 8.3)



**Abbildung 12.2 : Prinzip des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP)**

**IOCG-Lagerstätte** (engl. Akronym für iron-oxid-copper-gold), Bezeichnung für eine Eisen-Oxid-Kupfer-Gold-Lagerstätte. (Kap.4.2)

**Intrusion** (lat. intrusio einschließen) Vorgang bei dem Magma zwischen das Gestein der Erdkruste gerät und dort kristallisiert, wobei Austauschvorgänge der Kationen stattfinden, die zu An- bzw. Abreicherungen der Elemente führen. Demgegenüber spricht man von extrusiven Gesteinen, wenn das Magma bei einer Vulkaneruption an der Erdoberfläche erstarrt. (Kap. 4.1)

**IR-Strahlung** Infrarot, Wärmestrahlung im Bereich  $10^2$  bis  $10^4$   $[\text{cm}^{-1}]$  siehe Spektroskopie (Kap. 6)

**IR-Laser** Laserdioden, die im NIR-Bereich mit einer Wellenlängen  $700 \leq \lambda \leq 1600$   $[\text{nm}]$  emittieren (Kap. 6.2.3)

**IR-LED** siehe LED Tab. 12.4 (Kap.6.2.4)

**JORC-Standard** (engl.Akronym für Joint Ore Reserves Committee Ausschuss für gemeinsame Erzreserven) australischer Standard zur mineralogischen und ökonomischen Bewertung von Erzlagerstätten. Zu den Prüfkriterien gehören u. a. die Kategorien: Ökonomie, Ökologie, Marketing, sowie gesetzliche, soziale und politische Kriterien [17]. (Kap. 4.2)

**Kathodolumineszenz** siehe Lumineszenz (Kap. 6.2)

**Keramik** gebrannte Materialien aus Quarz, Kaolin und Feldspat in unterschiedlichen Abmischungen. Schamotte enthält z. B. wenig Feldspat, aber viel Kaolin, Dentalkeramik wenig Kaolin und Quarz, aber dafür viel Feldspat. Porzellan besitzt etwa gleich

große Mengen der drei genannten Bestandteile. Keramiken aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bezeichnet man als Metall-Oxid-Keramiken. (Kap. 6.4)

**Kernspinresonanz** in der MRT und Molekülspektroskopie Untersuchungsmethode, bei der die Stoffe unter einem hohen und sehr homogenen Magnetfeld elektromagnetischer Strahlung im MHz-Bereich ausgesetzt sind. (Kap. 6.7, 12)

Der **Kerr-Effekt** beschreibt die Veränderung optischer Eigenschaften von Materialien unter Einfluss eines elektrischen Feldes, benannt nach seinem Entdecker J. Kerr. (Kap. 6.4.3)

**Koerzitivfeldstärke** (lat. coercere bändigen), bezeichnet man jene magnetische Feldstärke  $H$ , die notwendig ist, um eine ferromagnetische Substanz vollständig zu entmagnetisieren. Je höher ihr Wert ist, umso besser behält ein Magnet seine Magnetisierung. Während technisch reines Fe eine Koerzitivfeldstärke von nur 10 bis 200 [A/m] aufweist, besitzen **Nd-Fe-B**-Legierungen als hartmagnetische Werkstoffe wesentlich höhere Koerzitivfeldstärken von 0,87 bis  $2,75 \cdot 10^6$  [A/m]. Weichmagnetische Werkstoffe besitzen relativ kleine Koerzitivfeldstärken von  $< 20$  [A/m]. (Kap. 6.3)

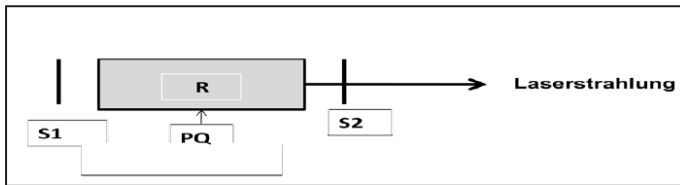
**Lanthanoide** (griech. lanthanein versteckt (selten) sein und eides ähnlich) SE-Elemente, die dem Element Lanthan ähnliche sind und selten sind. Dabei bezieht sich das Wort „Selten“ auf die vor 200 Jahren wenig bekannten Fundorte der Mineralien. Die 14 Lanthanoide folgen im Periodensystem dem Element der dritten Nebengruppe, dem Lanthan und sind diesem Element in ihren chemischen Eigenschaften auch sehr ähnlich. Die Lanthanoidnamen gehen entweder auf Begriffe aus der griechischen Mythologie zurück oder sind von den Fundorten der SE-Materialien abgeleitet, bzw. wurde als Ehrung für einen Chemiker oder eine Stadt gewählt (Gesamtübersicht Tab. 9.1). (Kap. 1, 2, 12)

**Lanthanoidenkontraktion** Abnahme der Ionenradien von  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen mit steigender Ordnungszahl vom La (OZ 57) zum Lu (OZ 71). (Kap. 3.1)

Das **Laporte-Verbot** besagt, dass in Molekülen mit einem Symmetrie- bzw. Inversionszentrum Übergänge zwischen Elektronenzuständen gleicher Parität verboten sind. Zu solchen verbotenen Übergängen gehören z. B.  $d \rightarrow d$ - oder  $f \rightarrow f$ -Übergänge. Die **Extinktionskoeffizienten** dieser Banden sind dann meist sehr gering. (Kap. 3.3)

**Laser** (engl. Akronym für Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission) Anordnung optischer Bauteile zur Erzeugung zeitlich und räumlich kohärenter Strahlung durch erzwungene, d. h. induzierte (stimulierte) Emissionen. Eine Pumpquelle PQ in Form einer Blitzlampe

strahlt intensives Licht in einen Resonatorraum und führt im dort befindlichen optisch aktiven Medium durch Vielfachreflexion zwischen den beiden Spiegeln S1 und S2 zu einer Inversion der Besetzungszahlen ( siehe auch Abb. 12.10, Teil B). Der Spiegelabstand beträgt einem ganzzahligen Vielfachen von  $\lambda/2$ , der Wellenlänge der emittierten Strahlung. Die induzierte Sekundärstrahlung kann durch den halbdurchlässigen Spiegel S2 als Laserstrahl den Resonatorraum verlassen. Das optische Medium im Resonatorraum besteht beim Festkörperlaser u. a. aus Cr-, **Nd**-, **Yb**-, **Tb**- oder **Er**-dotierten Glas-, Korund- oder Granat-Wirtsmaterialien. Bestrahlt man mit einem Laser hoher Intensität ein optisch aktives Medium, lassen sich auch höhere optische Frequenzen erzeugen als das Medium selbst emittiert. Es tritt eine Frequenzverdopplung oder sogar –verdreifachung auf. So entsteht aus Laserstrahlung eines Nd-dotierten YAG-Lasers mit der Wellenlänge  $\lambda = 1064$  [nm] durch **Frequenzverdopplung** eine kurzwelligere, grüne Laserstrahlung mit der Wellenlänge von  $\lambda = 532$  [nm]. Die Anwendungen von Lasern sind heute äußerst vielseitig und reichen von der Metallbearbeitung, Laserpointern, medizinischen Geräten bis zur mikroskopischen und spektroskopischen Nutzung. (Kap. 6.2)



**Abbildung 12.4: Laserprinzip** S1 und S2 Spiegel, PQ Pumpquelle, R Resonatorraum mit optisch aktivem Medium

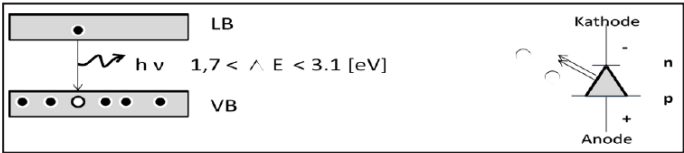
**Laserdiode** auch Halbleiterlaser genannte Diode, die Laserstrahlung durch einen pn-Übergang erzeugt. Im Unterschied zu optischen Lasern erfolgt die Umkehrung der Besetzungsdichten von Grund- bzw. angeregtem Niveau nicht durch optisches, sondern elektrisches Pumpen mit Gleichstrom hoher Stromdichte. (Kap.6.2.4)

**LCD** (engl. Akronym für liquid crystal display Flüssigkristall Anzeige) elektronisches Anzeigegerät aus segmentiert angeordneten Flüssigkristallen, die bei angelegter Spannung die Polarisationsrichtung des Lichtes ändern und durch einen Hintergrundstrahler, z. B. LEDs ausgeleuchtet werden. (Kap.6.2, 6.9)

**LD<sub>50</sub>** (lat. Akronym für letum Tod und dos Gabe) siehe Toxizität (Kap.3.4)

**leaching**-Bergbau (engl. to leach durchsickern, auch in der Form heap leaching (engl. aus einem Haufen sickern) gebrauchter Bergbaubegriffe zur Beschreibung der „Durchlaugung“ aufgeschütteten Erzhaufen oder von porösen Gesteinsmaterialien, z. B. Sandstein. (Kap. 5.1)

**LED** (engl. Akronym für light emitting diode Licht emittierende Diode) auch als Leucht- oder Fluoreszenzdiode bezeichnetes elektrisches Halbleiter-Bauelement. Leuchtdioden sind meist aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe aufgebaut. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung in Durchlassrichtung wandern Elektronen von der n-dotierten zur p-dotierten Seite. Gehen die Elektronen danach aus dem Leiterband (LB) in das energetisch tiefer liegende Valenzband (VB) über, wird Licht emittiert. Je nach Auswahl der Halbleitermaterialien (Tab. 12.4) kann IR-Strahlung, sichtbares Licht oder UV-Strahlung emittiert werden. Die abgestrahlte Wellenlänge einer LED lässt sich sowohl durch Auswahl der Halbleiterelemente als auch durch Über-schichtung mit SE-haltigen anorganischen Farbstoffen einstellen (Kap. 6.2.8)



**Abbildung 12.5: Halbleiterübergang (links) und Halbleiterdiodenschaltbild (rechts)**  
 LB Leiterband, VB Valenzband und mit: 1 [cm-1] = 1,2395 10-4 [eV] und 1 [nm] = 10-7 [cm]

**Tabelle 12.4: Halbleiterelemente für Leuchtdioden**

Wellenlänge	Farbe	Halbleiter- elemente	Wellenlänge λ in [nm]	Farbe	Halbleiter- elemente
> 760	IR	AlGaAs	500 bis 570	Grün	GaP, GaN
610 bis 760	Rot	GaAsP	450 bis 500	Blau	InGaN
590 bis 610	Orange	GaP	400 bis 450	Violett	InGaN
570 bis 590	Gelb	AlGaInP	230 bis 400	UV	AlN, AlGaN

**Legierung** (lat. ligare zusammenbinden) Bezeichnung für metallische Werkstoffe bestehend aus mindestens zwei Bestandteilen. Die Komponenten müssen im gleichen Kristallsystem kristallisieren, wobei sich die Gitterkonstanten nur maximal um 15%

unterscheiden dürfen und sie sollten eine gewisse chemische Ähnlichkeit aufweisen. Man unterscheidet Substitutionsmischkristalle mit oder ohne Mischungslücke (häufigster Fall) oder geordnete Überstrukturphasen, in denen die Komponenten in fast stöchiometrischen Verhältnissen vorkommen, wie z. B. bei der Heuslerschen Legierung  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Ferner existieren Einlagerungsmischkristalle, die meist durch den Einbau von Nichtmetallen mit relativ kleinen Atomradien wie: C, N oder H zustande kommen.

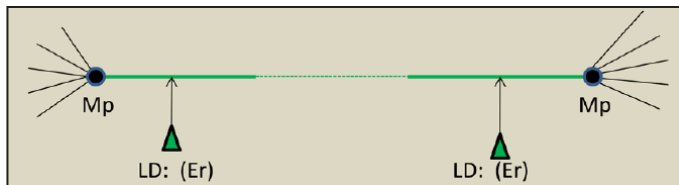
Durch das Zusammenschmelzen der Einzelkomponenten entsteht ein neuer Werkstoff mit geänderten physikalischen Eigenschaften. Materialhärte, Dichte oder elektrische Leitfähigkeit bzw. der Magnetismus sind verändert infolge veränderter Gitterabstände, die durch die unterschiedlichen Atom- bzw. Ionenradien der Komponenten bedingt sind. Wie stark das Eigenschaftsbild einer Legierung sich von den Eigenschaften der Einzelbestandteile unterscheiden kann, wird am Beispiel der Heuslerschen Legierung ersichtlich. Sie besteht aus den dia- bzw. paramagnetischen Komponenten Cu, Al und Mn mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  und zeigt bereits bei Zimmertemperaturen Ferromagnetismus. Dieses Phänomen wird auf der Basis der Haberditzl-Idee [11] verständlich. Sie besagt, dass Ferromagnetismus dann auftritt, wenn die Kernabstände der Komponenten drei Mal größer als die Orbitalradien der nicht besetzten d- oder f-Orbitale sind. Wenn es also bei der Legierungsbildung zu Gitteraufweitungen kommt, wäre die Erfüllung dieses Kriterium und damit die Entstehung von Ferromagnetismus durchaus plausibel. Die Legierungsbildung ist für SE-Metalle von mehrfacher Bedeutung. Ein Mal bilden sie Legierungen mit Mg, Al oder den Übergangsmetallen zum anderen aber auch mit Ag. Da die Übergangsmetalle mit dem Element Ag jedoch keine Legierungen bilden können, kann man mittels Ag-Extraktion die SE von Verunreinigungen aus Übergangsmetallen reinigen. (Kap.6.3, 7.5)

**Lewissäure** elektrophile Elektronenpaar-Akzeptoren, benannt nach G. Lewis. Zu den Lewissäuren gehören z. B. Verbindungen mit unvollständig aufgefüllten Elektronenkonfigurationen wie  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{B(OH)}_3$ , Halogene mit ungesättigter Koordination wie  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{PF}_5$  und alle Metallkationen, die in ihrer Verbindungen und Komplexen keine Edelgaskonfiguration einnehmen können, wie jene SE-Ionen mit nicht aufgefüllten f-Schalen. (Kap. 6.5.1)

Die **Lichtausbeute** stellt ein Maß für den Lichtstrom eines Strahlers in Lumen [lm] pro aufgenommener elektrischer Leistung dar. Die Maßeinheit ist [lm/W]. Andere Maße zur Charakterisierung einer Lichtabstrahlung sind das Lux [lx] für die Beleuchtungsstärke, bzw. das Lumen [lm] für den Lichtstrom pro Flächeneinheit [lm/m<sup>2</sup>],

das Candela [cd] für die Lichtstärke und das Candela pro Fläche [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ] für die Leuchtdichte. (Kap.6.2.9)

**Lichtwellenleiter** auch als Lichtleitkabel bezeichnet, bestehen aus Quarzglas oder organischen Fasern und dienen zur optischen Informationsübertragung. Lichtleitkabel sind aus unterschiedlichen optischen Medien aufgebaut, z. B. einem inneren Kern aus einer Faser mit hohem Brechungsindex. Dieses Material wird durch einen Glasfasermantel mit niedrigerem Brechungsindex umhüllt.



**Abbildung 12.6: Glasfaserübertragungsstrecke mit Zwischenverstärkung**  
(Mp Multiplexer, LD Laserdiode Tb- oder Er-dotiert)

Bedingt durch diesen Unterschied in den Brechungsindizes kommt es zur fortlaufenden Totalreflexion des Lichtstrahls an der Grenzschicht zum Kern, was eine Führung des Lichtstrahles durch das Kabel bewirkt. Obwohl die optischen Verluste der NIR-Strahlung durch das Glasfaserkabel recht gering sind, muss nach einer bestimmten Strecke die Strahlung wieder verstärkt werden. Das erfolgt durch Er- oder Tb-dotierte Laserdioden (Abb. 12.6). (Kap. 6.2.10)

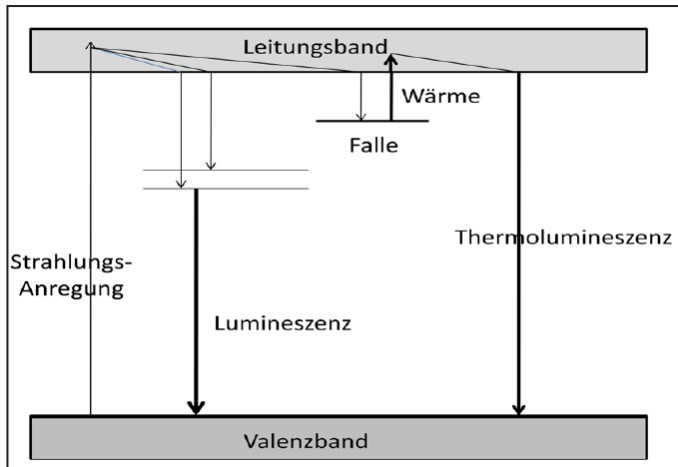
**Loparit** SE-haltiges Titan-Niob-Mineral  $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2 (\text{Ti}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$ . Abbauwürdige Lagerstätten befinden sich u. a. in den Republiken Russland und Kasachstan. (Kap.4.2)

**Luftspalt** Bezeichnung für den Abstand zwischen Stator und Rotor in Generatoren. Bei modernen Windkraftanlagen lagert, durch leistungsstarke Permanentmagneten des Stators gehalten, der Rotor allein auf diesem Luftspalt (Kap.6.3.2)

**Lumineszenz** (lat. lumen Licht ) Leuchterscheinungen, deren Ursache nicht auf thermische Anregung zurückzuführen ist. Die Lumineszenz kann durch eine chemische Reaktion, aber ohne den Umweg einer Wärmeentwicklung verursacht werden. Man spricht dann von Chemolumineszenz. Beispiel ist das Leuchten von weißem Phosphor bei Luftoxidation. Erfolgt die Anregung mit UV-Strahlung oder mit sichtbarem Licht, heißt die Leuchterscheinung Photolumineszenz. Sie tritt z. B. in Leuchtstofflampen



auf, wenn die darin enthaltenen Leuchtstoffe durch UV-Strahlung der Hg-Dampfampe angeregt werden. Eine Anregung durch Beschuss mit  $\alpha$ -Quanten oder  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Teilchen bezeichnet man als Radiolumineszenz, eine Erscheinung, die z. B. beim Nachweis radioaktiver Strahlung im **Szintillationszähler** genutzt wird. Schnelle Elektronen oder Ionen bewirken beim Auftreffen auf bestimmte Kristalle ein Aufleuchten. Diese Leuchterscheinung wird Kathodolumineszenz genannt und findet ihre Anwendung in Bildröhren von Fernsehgeräten älterer Bauart. Findet eine direkte Umwandlung von elektrischer Energie in Lichtenergie statt, spricht man von Elektrolumineszenz. Dieser Effekt bildet die Grundlage der Leuchtdioden (LED) genannt. Tritt die Leuchterscheinung nach der Energieeinwirkung zeitverzögert im Zeitintervall von Sekundenbruchteilen bis Stunden auf, spricht man von Phosphoreszenz. Emittiert ein Stoff dagegen nur solange wie das elektromagnetische Feld auf ihn einwirkt Strahlung und ist die Leuchterscheinung bereits nach 1 bis 100 [ns] abgeklungen, so nennt man einen solchen Prozess Fluoreszenz. Bei dieser Abstrahlung kann die eingestrahlte Wellenlänge u. a. auch durch einen Streuprozess zu größeren oder kleineren Wellenlängen infolge Schwingungskopplung (Frequenzmodulation) verschoben werden. Der beobachtete Effekt wird als Stoksche bzw. Antistoksche Strahlung bezeichnet. Die analytische Anwendung der intensitätsstärkeren Stokschen Strahlung heißt **Ramaneffekt**. Die Wellenlängen-Änderung zwischen eingestrahelter und abgestrahlter Energie bei Lumineszenz-Erscheinungen, z. B. die Konversion von IR-Strahlung in sichtbares Licht, basiert jedoch nicht auf einer Frequenzmodulation, sondern liegt in den Elektronenübergängen der oft SE-dotierten Kristallstrukturen begründet. Sie lassen sich auf Basis des sogenannten Bändermodells erklären (Abb. 12.7). Im ideal ungestörten Kristall existieren nach dieser Modellvorstellung anstelle der bei freien Atomen oder Molekülen diskutierten diskreten Orbitale zwei Energiebänder: das höchst besetzte Valenzband und das im Ruhezustand darüber liegende, unbesetzte Leitungsband. Dazwischen befindet sich eine für jeden Kristalltyp typische, breite „verbotene Zone“.



**Abbildung 12.7 : Termübergänge bei Lumineszenz-Erscheinungen**

Durch die Dotierung der Kristalle mit Fremdatomen, z. B. den SE, kommt es zum Auftreten von Störstellen im Bändermodell in Form von Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone. Das Zustandekommen von Lumineszenz-Erscheinungen kann durch Übergänge zwischen den Störstellenniveaus und den Bändern des Wirtskristalls erklärt werden (Termschema Abb.12.7). Mitunter besitzen die Kristalle sehr breite verbotene Zonen. Liegen die Störniveaus kurz unterhalb des Leitungsbandes, kann ein nach einem vorangegangenen Anregungsprozess auf dieses Energieniveau gelangtes Elektron diese „Falle“ nur bei sekundärer Einwirkung von Wärmestrahlung wieder verlassen. Dieser Effekt heißt Thermolumineszenz und wird u. a. analytisch zur Altersbestimmung von Keramiken genutzt, bildet aber auch die Grundlage zur optischen Indikation von IR-Strahlung. (Kap. 6.2)

**Luminophor** Leuchtstoff, der ohne vorangegangene Stoß- oder Temperatureinwirkung Licht aussendet. Das Entstehen dieser Strahlung basiert auf **Lumineszenz-Effekten**. (Kap. 6.2 12)

**Magnetblasenspeicher** Datenspeicher der 70-er Jahre, der auf dem Zusammenziehen von Magnetisierungsmustern (Magnetostriktion) unter Einfluss eines Magnetfeldes basiert. Solche kreisförmigen Kontraktionen wurde von seinem Entdecker, H. Bobeck, Blase (engl. bubble) genannt. Seit dem Aufkommen der Festplatte, also einer Speichertechnik höherer Speicherdichte und kürzerer Zugriffszeit, bilden die

Magnetblasenspeicher heute nur noch ein Nischenprodukt für Geräte mit hoher mechanischer Belastung. (Kap. 6.2.2, 6.3.)

**Magnetische Anisotropie** Erscheinung, dass die Magnetisierung eines Körpers in verschiedenen Raumrichtungen verschieden groß ist. Sie wird sowohl von der Geometrie des Körpers, als auch von seinen atomistischen Parametern bestimmt.

**Tabelle 12.5: Kristallanisotropien [56]**

Verbindung	Kristallanisotropie in [ $10^3$ J/m <sup>3</sup> ]	Verbindung	Kristallanisotropie in [ $10^3$ J/m <sup>3</sup> ]
Fe	48 (ferromagnetisch)	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Granat)	-2,45 (ferrimagnetisch)
$\text{SmCo}_5$	1550 (ferromagnetisch)	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (Spinell)	-4 (ferrimagnetisch)

Im letztgenannten Falle spricht man auch von Kristallanisotropie. Die Elektronenorbitale sind durch die Bindungen im Kristall in ihrer räumlichen Orientierung fixiert. Damit wird durch die Kristallsymmetrie eine Quantifizierungsachse für das Bahnmoment vorgegeben und durch die Spin-Bahn-Kopplung auf den Elektronenspin übertragen. Ist wie beim **Gd** der Bahndrehimpuls aber  $L = 0$  oder ist er wie bei den Elementen Fe, Co oder Ni gequencht, so ergibt sich keine oder nur eine geringe magnetische Anisotropie (Tab. 12.5). Umgekehrt besitzt das Element **Sm** ein hohes Gesamtmoment und damit auch die Co-Legierung eine sehr hohe Kristallanisotropie (Tab. 12.5). (Kap. 6.3)

**Magnetismus** ein bereits im Altertum in der griechischen Stadt Magnesia beobachtetes Phänomen, dass bestimmte Stoffe eine Kraftwirkung aufeinander ausüben. Diese Kräfte lassen sich immer dann beobachten, wenn magnetisierbare Stoffe unter den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes entweder in Form eines Permanentmagneten oder von bewegten Ladungsträgern gelangen. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  stellt ein Maß für die Stärke der Magnetisierbarkeit (Tab. 12.6) eines Stoffes dar. Der Wertbereich der Suszeptibilität reicht von  $\chi = -1$  bis fast, wobei negative Suszeptibilitäten eine Magnetisierung entgegen dem äußeren Magnetfeld kennzeichnen.

**Tabelle 12.6: Magnetische Größen und ihre Verknüpfungen**

Pos.	Begriff	Symbol	Einheit	Zusammenhang
1	magn. Feldstärke	H	[A/m]	
2	magn. Induktion (magn. Flussdichte)	B	[T=V s/m <sup>2</sup> ]	
3	Permeabilität (magn. Durchlässigkeit bzw. magn. Leitfähigkeit)	$\mu$	[V s/A m]	$B = \mu_0 H$ $\mu_0$ Permeabilität im Vakuum
4	Permeabilitätszahl	$\mu$	dimensionslos	$\mu_r = \mu/\mu_0$
5	Magnetisierung	M	[A/m]	$B = \mu_0 (M + H)$ bzw. $B = \mu_0 H (\chi + 1)$
6	Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit)	$\chi$	dimensionslos	$\chi = M/H$ und $\chi = \mu_r - 1$
7	magn. Energiedichte	(B	[J/m <sup>3</sup> ]	[Vs A/m <sup>2</sup> ]

Es liegt dann das Phänomen des Diamagnetismus vor. Diamagnetismus tritt prinzipiell in allen Stoffen auf. Ursache dafür sind durch das äußere Magnetfeld induzierte Dipole, die jedoch relativ schwach ausgeprägt sind. Sie lassen sich deshalb nur in Materialien beobachten, in denen kein Para- oder Ferromagnetismus auftritt (Tab. 12.7, Pos.1).

Paramagnetische Stoffe besitzen, durch atomare Spin- bzw. Bahndrehimpulsmoment verursacht, permanente, magnetische Dipole, die im Wärmebad jedoch chaotisch in alle Raumrichtungen orientiert sind. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, so richten sich diese Momente parallel zum äußeren Feld aus und verstärken dieses. Die Suszeptibilität ist dann positiv (Tab. 12.7, Pos. 2). Sie geht aber sofort zurück, wenn das äußere Magnetfeld wieder entfernt wird.

In ferromagnetischen Stoffen richten sich die magnetischen Momente ebenfalls parallel zum äußeren Feld aus und verstärken dieses, bleiben aber nach Abschalten des äußeren Feldes durch die Wechselwirkung benachbarter atomistischer magnetischer Momente teilweise oder vollständig erhalten. Durch das kooperative Zusammenwirken benachbarter atomistischer Magnete (Spin und Bahndrehimpuls) kommt es zur Ausbildung der P. E. Weiss'schen Bezirke und damit zum Ferromagnetismus. Die Elemente Fe, Co und Ni sind Beispiele für Ferromagnete. Von den SE-Elementen gehört das **Gd** bis zum Erreichen einer Temperatur von 289 [K] ebenfalls zu den

Ferromagneten (Tab.12.7, Pos.3). Oberhalb dieser Temperatur wird das **Gd** paramagnetisch. Auch die anderen ferromagnetischen Elemente besitzen eine Temperatur, bei der der Ferromagnetismus in Paramagnetismus übergeht. Sie heißt **Curie-Temperatur**. Ferromagnetische Werkstoffe teilt man in zwei Klassen, die der weichmagnetischen und die der hartmagnetischen Werkstoffe ein. Weichmagnetische Materialien, z. B. Kerne für Transformatorspulen, besitzen eine hohe **Permeabilitätszahl** und sind leicht magnetisierbar, lassen sich aber auch leicht entmagnetisieren. Hartmagnetische Werkstoffe verfügen über eine relativ geringe Permeabilitätszahl, können nur mit hohen Feldern gesättigt werden, aber lassen sich auch nur schwer entmagnetisieren. Bleibt die Magnetisierung nach Entfernen des äußeren Feldes teilweise erhalten, besitzt der Körper eine **Remanenz**, eine Flussdichte  $B$ , die ohne äußeres Feld auftritt.

**Tabelle 12.7: Magnetisches Verhalten von Stoffen**

Pos.	Magnetismus	Suszeptibilität $[\chi]$	Orientierung	Ursache	Beispiel
1	Dia-	$-1 < \chi < 0$	-	Spin der Elektronen	Cu : $\chi_m = 1 \cdot 10^{-5}$
2	Para-	0	$\nwarrow \uparrow \swarrow$ $\rightarrow \nwarrow$	Spin und Bahndrehimpuls der Elektronen	Al : $\chi_m = 2,4 \cdot 10^{-5}$ Dy : $\chi_m = 0,065$
3	Ferro-	10	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	Kooperative Eigenschaft (Kristallaufbau)	Fe : $\chi_m = 10^4$
4	Ferri-	$\chi > 0$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	Kooperative Eigenschaft (Kristallaufbau)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
5	Anti-	$0 <$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	Kooperative Eigenschaft (Kristallaufbau)	MnO

Das Produkt von Feldstärke und Flussdichte, auch BH-Produkt genannt, kennzeichnet die gesamte im Magneten gespeicherte Feldenergie (Tab 12.6, Zeile 7) und bezieht sich auf das Magnetvolumen. Der Ferrimagnetismus ist wie der Ferromagnetismus ebenfalls eine kooperative Eigenschaft des Kristallgitters. Ferrimagnetische Stoffe, z. B. Ferrite, bilden ein Kristallgitter aus zwei unterschiedlichen Untergittern, wobei die Metallionen über die O-Atome miteinander verbrückt sind (Spinelle oder Granate).

Die magnetischen Momente orientieren sich im äußeren Magnetfeld antiparallel, aber mit unterschiedlich großen Beträgen. Im Gegensatz zum Antiferromagnetismus heben sich die magnetischen Momente deshalb nicht vollständig auf (Tab. 12.7, Pos. 4).

Der Antiferromagnetismus stellt eine spezielle Form des Ferrimagnetismus dar. Antiferromagnete sind magnetisch anisotrop, d. h. ihre Suszeptibilität hängt von der Orientierung der Kristalle im äußeren Magnetfeld ab. Die Kristallgitter antiferromagnetischer Stoffe bestehen wiederum aus zwei ineinander gestellten Untergittern, in denen die magnetischen Momente beider Untergitter genau antiparallel und mit gleichem Betrag zueinander orientiert sind. Ohne äußeres Magnetfeld existiert deshalb keine Magnetisierung. Zu den antiferromagnetischen Stoffen gehören u. a.  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  (Tab. 12.7, Pos. 5).

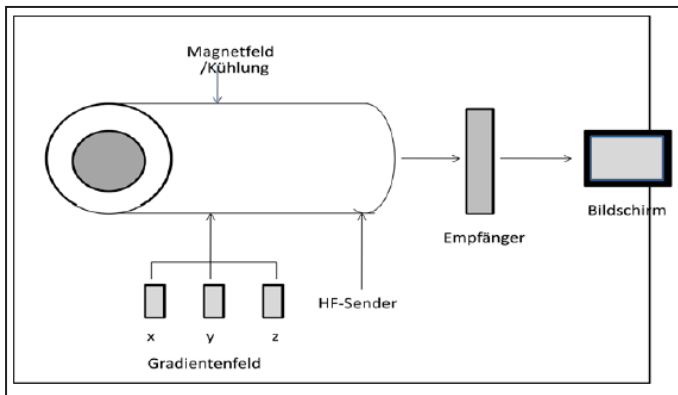
Die technische Güte eines Magneten wird neben den bereits erwähnten Parametern der Curie-Temperatur und Remanenz, ferner durch die **Koerzitivfeldstärke** sowie die Energiedichte, das auf das Volumen des Magneten bezogene Produkt aus magnetischer Flussdichte  $B$  und Feldstärke  $H$  ( $BH$ -Produkt) charakterisiert. Ein Vergleich dieser Größen ist für verschiedene ferromagnetische Legierung in Tabelle 6.14 aufgeführt. (Kap. 6.3.)

**Magnetische Kühlung.** Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung (siehe auch magnetokalorischer Effekt). (Kap.6.3.3)

**Magnetokalorischer Effekt** basiert auf einer auf den Physiker Warburg zurückgehende Beobachtung, dass bei der Magnetisierung Wärme entsteht bzw. ein Körper bei Entmagnetisierung sich abkühlt. Die magnetische Kühlung basiert auf der Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes, also der Entropie eines Systems. Durch Anlegen eines Magnetfeldes erhöht sich durch Ausrichten der magnetischen Momente sowohl der Elektronen als auch Kernbauteile der Ordnungszustand des Systems. Seine Entropie nimmt ab. Dadurch wird Wärme freigesetzt. Umgekehrt kühlt sich ein abgeschlossenes System ab, wenn es adiabatisch entmagnetisiert wird. Beide Teilprozesse bilden die Basis für magnetokalorische Kühlgeräte bzw. Wärmepumpen. (Kap.6.3.3)

Als **magnetoresistiven Effekt** bezeichnet man Änderungen des elektrischen Widerstandes eines Werkstoffes bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Ein solcher Effekt wird mit der Verzerrung der Atomorbitale durch die Spinpolarisation im äußeren Magnetfeld erklärt. Dadurch wird der Streuquerschnitt der Leitungselektronen beeinflusst, mithin der elektrische Widerstand geändert. (Ka. 6.4.1)

**Magnetresonanztomografie (MRT)**, (griech. tome Schnitt, graphein schreiben) bildgebendes Verfahren zur medizinischen Diagnostik, auch als Kernspintomographie bezeichnet. Zunächst kommt es in Analogie zur **NMR**-Spektroskopie durch ein angelegtes homogenes Magnetfeld von 0,2 bis 11 [T] bei gleichzeitiger Einstrahlung eines HF-Feldes von 15 bis 800 [MHz] zur Protonenresonanz in den H<sub>2</sub>O-haltigen Gewebeschichten. Die eindeutige Ortszuordnung dieser NMR-Signale erfolgt mit Hilfe eines Gradienten-(Magnet)feldes mit drei senkrecht aufeinander stehenden Komponenten x, y und z, dessen Stärke sich linear mit dem Ort ändert (Abb. 12.8). Die Verknüpfung der Resonanzfrequenzen mit der örtlichen Lage der Kerne bildet die physikalische Grundlage zur Bildrekonstruktion in der MRT. Dabei werden die Signalintensitäten in Form unterschiedlicher Grautöne durch verschiedene T1- **Relaxationszeiten** der Gewebearten geprägt. Wesentlicher Vorteil der MRT-Diagnostik gegenüber CT-Untersuchungen ist die Verwendung hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung von 106 bis 108 [Hz] anstelle der ionisierend wirkenden Röntgenstrahlung sowie die Möglichkeit von nichtinvasiven Weichteiluntersuchungen (Kap.6.7.3, 7,12)



**Abbildung 12.8: Wirkprinzip der MRT**

**MAK-Wert** (deutsch. Akronym für Maximale Arbeitsplatzkonzentration) höchstzulässige Schadstoffkonzentration am Arbeitsplatz, siehe Toxizität (Kap.3.4, 12)

**Marker** (engl. marker Markierer) messbares Produkt, das u. a. bei Lebewesen als Indikator für Krankheiten genutzt werden kann. (Kap. 6.7)

**metastabil** nennt man einen Zustand, der gegenüber kleinen Systemänderungen

stabil ist, aber instabil gegenüber größeren Einwirkungen. In der Spektroskopie gilt ein angeregter Zustand, der nicht, wie allgemein üblich, in Mikrosekunden durch spontane Emission in den Grundzustand zurückkehrt, als metastabil. In Kristallen können solche Elektronenzustände mitunter einige Tausend Jahre im angeregten Zustand verharren. Dieses Phänomen nutzt die Thermolumineszenzanalyse zur Altersbestimmung prähistorischer Keramiken oder Bronzen. (Kap. 6.2)

**Mikrowellen** elektromagnetische Wellen im GHz-Bereich mit vielfältigen Anwendungen wie: Radartechnik, drahtlose Kommunikationstechnik, aber auch für den Mikrowellenherd, der beispielsweise bei 2,45 [GHz] arbeitet. Mikrowellen unterliegen wie Lichtwellen der Reflexion und Brechung, interferieren oder können polarisiert werden. (Kap. 6.4.2)

**Minidisk** magnetooptisches Speichermedium auf Basis des Faraday-Effektes arbeitend, in MP3-Playern, CD-Playern, Recordern oder i-Pads installiert. (Kap. 6.3.4)

**Mo-Disk** (engl. Akronym für magneto optical disc magnetooptische Diskette) rotierendes Speichermedium, das magnetisch aufgezeichnet, aber optisch ausgelesen wird. Das System ist gegen äußere magnetische Störfelder relativ unempfindlich. (Kap. 6.3.4)

**MOFs** (engl. Akronym für metal-organic-frameworks Metallorganische Gerüststrukturen) gehören zur Klasse der anorganischen 3-dimensionalen, kristallinen Strukturen. Sie besitzen eine große Oberfläche. Die Poren solcher Verbindungen werden u. a. katalytisch für Synthesen genutzt. (Kap. 6.2)

**Mohs-Härte** ein nach dem Mineralogen C. F. CH. MOHS benannter relativer Härtestest bei Mineralien, bei dem die zu prüfenden Stoffe gegeneinander geritzt werden. Allgemein versteht man unter Härte den Widerstand, den ein Werkstoff dem mechanischen Eindringen eines anderen Stoffes entgegensetzt. (Kap. 6.2)

**MOKE** Akronym für Magnetooptischer Kerr-Effekt, Effekt, der die Drehung der Polarisations Ebene eines linear polarisierten Lichtstrahles bei Reflexion an magnetischen Festkörperoberflächen beschreibt, z. B. an Ferriten. MOKE bildet die Grundlage für die magnetooptische Kerr-Spektroskopie und die magnetooptische Datenspeicherung. (Kap. 6.4.3)

**Mol** Einheit der Stoffmenge, gebräuchliches Zeichen mol bzw. mmol =  $10^{-3}$  mol. Ein Mol entspricht der Stoffmenge einer chemischen Substanz, die aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12 [g] reinem, nur aus dem Isotop  $^{12}\text{C}$  bestehenden Kohlenstoff enthalten sind. (Kap. 3.4, 12)



**Monazit(sand)** (griech. monazein allein lebend) der Begriff bezieht sich auf die in der Natur mitunter einzeln vorkommenden Kristalle. (Kap. 4, 5)

**Monochromator** (griech. mono ein, einzeln und chroma Farbe) optisches Gerät zur Lichtzerlegung. Die Bauteile eines Monochromators bestehen aus einem Ein- und Austrittspalt sowie einem Prismensatz oder alternativ einem optischen Gitter zur Dispersion bzw. zur Beugung von polychromatischer UV/VIS-Strahlung in monochromatische Anteile. (Kap. 8.2)

**MRT** siehe Magnetresonanztomographie (Kap. 6.7.3)

**Ne'el-Temperatur** Erklärung siehe Curie-Temperatur Kap. 6.3.2)

**Neutroneneinfang** Effekt des Einfanges von Neutronen durch ein Target. Er basiert darauf, dass mit steigender Ordnungszahl sich das Verhältnis der beiden Kernbauteile Protonen und Neutronen von 1:1 beim leichtesten Element, dem Wasserstoff, zu 1:1,5 bei schweren Elementen verschiebt. D. h. zur Stabilisierung der stetig anwachsenden positiven Ladung in den Atomkernen wird ein immer größerer Überschuss an Neutronen notwendig, um die schweren Kerne zu stabilisieren. Nur wenige Elemente sind so stabil, dass sie keine Neigung zeigen, noch weitere Neutronen zu absorbieren. Es sind die Elemente Ca, Ni, Sn und Te. Diese Elemente besitzen deshalb einen kleinen Neutroneneinfangquerschnitt. (Kap.6.8.2)

**NIR** Abkürzung für Nahes Infrarot, Wärmestrahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda > 800$  [nm], die Oberschwingungen in Molekülen anregt. (Kap.6.2)

**NMR-Spektroskopie** (engl. Akronym für Nuclear Magnetic Resonance kernmagnetische Resonanz) Untersuchungsmethode auf der Basis von Energieübergängen bei der Ausrichtung der magnetischen Kernspins im homogenen Magnetfeld, die sowohl für analytisch-chemische Untersuchungsverfahren als auch für die Bildgebungsverfahren der **MRT** Anwendung findet. Siehe auch **Spektroskopie** (Kap. 6.7.3-4, 12)

**NIOSH** (engl. Akronym für National Institute for Occupational Safety and Health Staatliches Institut für Berufssicherheit und Gesundheitsverwaltung) US-Behörde für Arbeitssicherheit, vergleichbar mit der deutschen Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin.(Kap. 3.4)

**NOEL** (engl. Akronym für no observed effect level Grenzwert ohne beobachtbaren Effekt) siehe Toxizität. (Kap. 3.4, 12).

**NPK-Dünger** Abkürzung für Stickstoff (Nitrogen)-Phosphor-Kali-Düngemittel (Kap.5.2)

**OECD-Guidelines** (engl. Akronym für Organization for Economic Cooperation and Development für Organisation für ökonomische Zusammenarbeit und Entwicklung sowie Guidelines Richtlinien) z. B. in der Arbeitssicherheit Richtlinien zum Austesten chemischer Substanzen. Sie umfasst u. a. die Komplexe [154]:

- OECD-Nr.: 101 bis 117 physikalisch-chemische Eigenschaften,
- OECD-Nr.: 201 bis 210 Ökotoxikologie,
- OECD-Nr.: 301 bis 306 Biodegradation und Akkumulation,
- OECD-Nr.: 401 bis 485 Gesundheitsrisiken mit:
- OECD-Nr.: 401 bis 413 akute und chronische Toxizität,
- OECD-Nr.: 451 bis 453 Karzinogenität. (Kap.3.4, 12)

**Ökotoxikologie** (griech. oikos Haus(haltung)) fachübergreifende Wissenschaft, die sich mit der Wirkung von Stoffen auf die belebte Umwelt befasst und u. a. die Wissensbereiche Toxikologie, Chemie, speziell der Analytische Chemie, Biologie, Ökologie und Klimaforschung einschließt. Tätigkeitsfelder der Ökotoxikologie sind:

- die akute und chronische Toxikologie,
- Festlegung toxikologischer Grenzwerte,
- Schadstoffakkumulationen und -dissipationen,
- Schadstoffmengenfreisetzung, aber auch
- verwaltungsrechtliche Grenzkonzentrationen. (Kap.3.4)

**Orthoferrite** (griech. ortho senkrecht, übertragen von der Kristallstruktur und lat. ferrum Eisen) Ferrite der Struktur  $RFeO_3$ , wobei R ein oder mehrere SE-Elemente sein können. Die Kristalle sind transparent und schwach ferromagnetisch. Sie besitzen eine orthorhombische Kristallstruktur - ihre drei Kristallachsen stehen jeweils senkrecht aufeinander. Unter Wirkung eines Magnetfeldes drehen sie linear polarisiertes Licht (**Faraday-Effekt**). Sie werden u. a. als Sensormaterialien bzw. magnetische Materialien für Blasenspeicher verwendet. (Kap. 6.4.1)

**OSHA** (engl. Akronym für Occupational Safety & Health Administration Berufssicherheit und Gesundheitsverwaltung) Die OSHA ist eine US-amerikanische Bundesbehörde zur Kontrolle und Durchsetzung von Arbeitssicherheitsvorschriften, technischen Regeln, Grenzwerten für Chemikalien, Chemikalienbehandlung, Gefahrstoffverordnungen sowie Verordnungen zum Tragen von Schutzbekleidung. (Kap. 3.4)

**Paramagnetische Stoffe** sind chemische Strukturen, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen besitzen, z. B. NO oder O-O, aber auch organische Radikale, oder anorganische Ionen und Komplexverbindungen der SE mit ungepaarten f-Elektronen, z. B. Gd<sup>3+</sup>-Ionen. Dabei beträgt das magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons das ca.10<sup>3</sup>-fache von dem des kernmagnetischen Momentes in der **NMR-Spektroskopie**. Diese starken magnetischen Momente beeinflussen die kernmagnetischen Momente in der NMR-Protonenresonanz und erzwingen deren schnellere Relaxation. Diesen Effekt nutzt man zur Kontrastierung mittels Gd-Chelaten in der MRT. (Kap. 6.7.3, 7.6.3).

**Pauli-Prinzip**, benannt nach W. Pauli. Es besagt, dass in einem Atom zwei Elektronen niemals in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. (Kap. 12)

**Permeabilität** (lat. permeabilis gangbar) charakterisiert die Durchgängigkeit von Materialien für magnetische Felder und ergibt sich aus dem Verhältnis von erzeugter magnetischer Flussdichte B zu angelegter Feldstärke H. Es gilt:  $B = \mu \cdot H$  in [V s/ A m]. Die Permeabilität ist eigentlich ein dreidimensionaler Tensor. Bei den meisten Materialien ist die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften jedoch relativ klein und kann durch einen skalaren Parameter beschrieben werden (Tab. 12.8). Ferro- und ferrimagnetische Stoffe richten ihre magnetischen Momente nicht nur parallel zum äußeren Magnetfeld aus, sondern verstärken dieses noch. (Kap. 6.3 12)

**Tabelle 12.8: Permeabilitätszahlen ausgesuchter Materialien**

Material	rel. Permeationszahl $\mu_r^{11}$	Magnetismus
Sn, Pb	<1	diamagnetisch
Supraleiter	0	ideal diamagnetisch
Vakuum	1	neutral
Al	$1 - 2,2 \cdot 10^{-5}$	paramagnetisch
Fe	300 - 10 000	ferromagnetisch
Ferrite	4 - 15 000	ferrimagnetisch
Nanokristalline Metalle	20 000 - 150 000	ferromagnetisch

**Perowskitstruktur** Bezeichnung für eine kubische Kristallstruktur von Oxiden oder Hydroxiden, die sich vom Perowskit, einem Calciumtitanat, ableitet und in verschiedenen Varietäten, vor allem mit SE, aber auch Niob vergesellschaftet vorkommt (Ca,Na,Ce,Sr) (Ti, Nb)O<sub>3</sub>. (Kap. 6.4.1)

**Phosphoreszenz** siehe Lumineszenz (Kap. 6.2)

**Phosphorofenschlacke** Rückstand bei der elektrothermischen Herstellung von gelbem Phosphor aus Phosphaten. Nach Richter [168] fielen bis 1990 jährlich SE-haltige Schlacken im CKW-Bitterfeld in einer Menge von 25 [kt] und im Agrochemischen Kombinat in Piesteritz von 200 [kt] an.

**Piezoeffekt** (griech. piezein pressen, drücken) eine durch Druck auf einen Kristall infolge Ladungsverschiebung erzeugte elektrische Spannung. War die Erscheinung früher vor allem vom Quarzkristall bekannt, so sind es heute Kristalle im Perowskitgittertyp, z. B. Blei-zirkonat-titanat oder Lithiumniobat, die als Piezokristalle eingesetzt werden. (Kap. 7.6.3)

**Plasma** (griech. plasma Gebilde) Begriff, der ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, d. h. ein Gemenge von Elektronen, Ionen und nichtionisierten Neutralpartikeln beschreibt. Ein Plasma liegt nach Anlegen einer elektrischen Spannung auch bei Gasentladungslampen (Leuchtstoff- oder Energiesparlampen bzw. beim Plasmabildschirmen) vor. (Kap. 6.2)

**ppb/ppm** (engl. Akronym für part per billion bzw. part per million milliardster bzw. millionster Teil) Konzentrationsangabe für Verdünnungen 1:  $10^{-9}$  bzw. 1:  $10^{-6}$  in der Analytik. (Kap. 8.6)

**Probierkunde** Vorstufe des analytischen Arbeitens vor allem im Hüttenwesen. Die Vorschriften zum Untersuchen der Erze waren im deutschsprachigen Raum bereits 1518 im sogenannten Probierbüchlein niedergeschrieben. (Kap. 2)

**PSE Perioden System der Elemente** Anordnung der chemischen Elemente in Form ihrer neutralen Atome in einem zweidimensionalen Schema entsprechend ihren chemischen Eigenschaften und Massen. Jedes Element besitzt dabei eine Ordnungszahl beginnend mit der OZ = 1 für Wasserstoff und fortlaufend bis zu den Transuranen mit Ordnungszahlen > 100. Die chemischen Eigenschaften werden durch den Aufenthaltsort der Elektronen, die sogenannte Elektronenkonfiguration, bestimmt. Man bezeichnet den Ort der Elektronen auch als Bahnen bzw. Schalen, den Atomaufbau auch als Schalenmodell. Jede Schale bietet Platz für eine ganz bestimmte Anzahl von Elektronen, wobei die maximale Besetzung einer Schale sich aus der Schalennummer  $n$  zu  $2n^2$  ergibt (Tab. 12.9, Spalte 2). So enthält die innerste Schale mit  $i = 1$  maximal 2 Elektronen und ist beim Helium voll aufgefüllt. Sie heißt K-Schale. Für  $i = 2$  sind 8 Elektronen in der L-Schale möglich. Sie ist beim Neon voll aufgefüllt. Die Auffüllung der nächsten, der M-Schale, erfolgt bis zum Argon wiederum mit 8 Elektronen für die

Hauptgruppenelemente. Dann beginnt der Aufbau der N-Schale mit zunächst nur zwei Elementen, danach die vollständige Auffüllung der M-Schale mit 10 weiteren, den sogenannten Nebengruppenelementen. Innerhalb einer Schale sind die Haupt- und Nebengruppenelemente nach der Anzahl ihrer Außenelektronen in Gruppen geordnet. Diese Außenelektronen sind bestimmend für die chemischen Eigenschaften der Atome. Die geordneten Elemente weisen periodisch sich wiederholende Eigenschaften auf. So befinden sich z. B. in der ersten Hauptgruppe die Alkalielemente mit jeweils einem Valenzelektron, bzw. in der zweiten Hauptgruppe die Erdalkalielelemente mit zwei Valenzelektronen in der äußeren Schale und so weiter, bis in der 8. Hauptgruppe bei den reaktionsträgen Edelgasen die jeweilige Schale mit 8 Valenzelektronen gefüllte ist.

**Tabelle 12.9: Elektronenauffüllung im Schalenmodell**

i	Maximale Elektronenauffüllung $2n_i^2$	Schalennotation	Periode	Vollauffüllung mit Valenzelektronen beim Element:
1	2	<b>K</b>	1.	He
2	8	<b>L</b>	2.	Ne
3	18 (8 +10) 1. Nebengruppe	<b>M</b>	3.	Ar
4	32 (8 +10 +14) 2. Nebengruppe + Seltene Erden	<b>N</b>	4.	Kr
5	50 (32 + 18) 3. Nebengruppe + Actiniden	<b>O</b>	5	Xe

Wenn das chemische Verhalten durch die Valenzelektronen geprägt ist, bei den Nebengruppenelementen eine tiefer liegende Schale und bei den Seltenen Erden sogar nur die drittinnerste Schale aufgefüllt wird, erscheint es verständlich, dass die chemischen Eigenschaften der Nebengruppenelemente sich weniger und bei den SE-Metallen kaum noch in ihrem chemischen Verhalten voneinander unterscheiden können. (Kap. 2, 3.1)

**pyrophor** (griech. pyr Feuer und phorein in sich tragen) Verhalten von feinverteilten Stoffen durch Oxidation mit Luftsauerstoff sich selbst zu entzünden, mitunter explosionsartig zu verpuffen (Kohlenstoffverpuffung, Feinstaubexplosionen). Die Metalle: Co, Fe, Mg, Ni, Pb, Ti, aber auch alle Lanthanoide und Actinide zeigen pyrophores

Verhalten. Der weltweit erste Störfall in einer kerntechnischen Anlage im Juni 1942 im physikalischen Institut in Leipzig wurde durch pyrophores Uran ausgelöst.

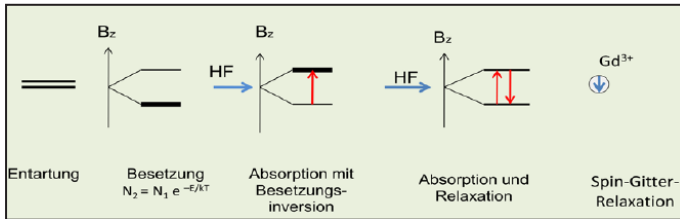
Der staubfeine Abrieb am Zündstein, einer Legierung aus 98% Cer, 1% Eisen und 0,8% Magnesium, durch die Drehbewegung eines geriffelten Stahlrädchens erzeugt den Zündfunken am Feuerzeug. (Kap. 3.3, 6.3)

**Ramaneffekt** frequenzverschobene Streustrahlung, die durch Modulation der Streustrahlung mit periodischen Molekülbewegungen der streuenden Moleküle zu Stande kommt und den Namen nach einem ihrer Entdecker, Sir Raman, erhalten hat. Die Ramanspektroskopie ist eine analytische Untersuchungsmethode für Molekülstrukturen. Siehe Spektroskopie (Kap. 6.2, 8.2)

**Recycling** (griech. kyklos Kreis und lat. Präfix re- wieder, zurück) Weiter- oder Wiederverwendung von Sekundärrohstoffen durch verschiedene Technologien, z. B. in Form einer Rückgewinnung, durch Downcycling oder durch Remarketing. (Kap. 7)

**REE** (engl. Akronym für Rare Earth Elements Seltene Erd-Elemente) mitunter auch in der Form **HREE** oder **LREE** zur Unterscheidung der Ytter- (High) und Ceriterden (Low) oder als REO (Oxid) für die Oxide der SE gebraucht sowie in der Abkürzung **TREO** für Total Rare Earth Oxid zur Bezeichnung der Gesamtmenge an Cerit- und Yttererd-Oxiden. (Kap. 4.2)

**Relaxationszeit** (lat. relaxare nachlassen lockern) Zeit, die ein energetisch angeregtes System benötigt, um wieder den Gleichgewichtszustand zu erreichen, in der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als Basis der MRT-Diagnostik die Zeit, um wieder eine Besetzungsdichte, die der Energie des Wärmebades entspricht, einzunehmen (Abb. 12.9). Triebkraft der Relaxation ist die stochastische Bewegung benachbarter Magnetfelder. Erfolgt der Energietransfer an die Umgebung, auch Gitter genannt, spricht man von der Spin-Gitter-Relaxation, respektive von der Spin-Gitter-Relaxationszeit T<sub>1</sub>. Verbleibt die Energie auf dem gleichen Spinsystem und geht von einem angeregten Spin zu einem anderen im Grundzustand befindlichen über, handelt es sich um die Spin-Spin-Relaxation. Die Zeit heißt Spin-Spin-Relaxationszeit T<sub>2</sub>. Im Ergebnis der beiden zur Energieabsorption gegenläufigen Prozessen kommt es zur Ausbildung eines stationären Zustandes (Abb. 12.9, Figur D), eine Sättigung und damit das Verschwinden des Absorptionssignal unterbleibt (Abb. 12.9 Figur C). Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal kann deshalb kontinuierlich beobachtet werden.-



**Abbildung 12.9: NMR-Energieniveaus und -übergänge in der MRT** A entartete Niveaus, B Aufhebung der Entartung durch Magnetfeld  $B_z$ , C Absorption von Strahlung eines HF-Feldes, D Spinsystem durch Spin-Gitter-Relaxation mittels Gd-Komplex im thermodynamischen Gleichgewicht, — Strichstärken der Energieniveaus deuten Besetzungsverhältnisse an.

In der **MRT** sind die  $T_1$ -Relaxationszeiten für den Bildgebungsprozess prägend. Sie liegen im Bereich  $0,2 \leq T_1 \leq 20$  [s]. Die der  $T_2$ -Zeiten erfolgen meist in kürzerer Zeit von  $20 \leq T_2 \leq 2000$  [ms]. Die Unterschiede in den Relaxationszeiten  $T_1$  in den Gewebearten und ihre Beeinflussung durch **SE**-Ionen, werden bei den auf NMR-Anregung basierenden Bildgebungsverfahren genutzt, um Gewebeunterschiede kenntlich zu machen. (Kap. 6.7.3, 12)

**Remanenz** (lat. remanere zurückbleiben) drückt die Eigenschaft eines ferromagnetischen Körpers aus, nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes eine Restmagnetisierung zu behalten. (Kap.3.3, 6.3.2)

**RFA** Akronym für Röntgen-Fluoreszenz-Analyse, Analysenverfahren zur Elementbestimmung (Kap. 8.2)

**Rohstoffeffizienz** ein vom Club of Rom geprägter Begriff über die Endlichkeit der Rohstoffreserven und deren effiziente Verwendung. (Kap.7.1)

**RTECS** (engl. Akronym für register of toxic effects of chemical substances Register zu toxischen Effekten von chemischen Substanzen) Datenbank für potenziell Umwelt gefährdende Stoffe. In der RTECS-Datei werden die CAS-Nummer, Strukturinformationen, Angaben zur Toxizität, Karzinogenität und Mutagenitätsstudien, sowie Grenzwertwerte und gesetzliche Regelungen abgespeichert. (Kap. 3.4)

**Sättigungsmagnetisierung** heißt jene magnetische Flussdichte, bei der ferromagnetische Stoffe ihre größte magnetische Leitfähigkeit erreichen, d. h. beim Abknicken der Hysteresekurve. (Kap 6.3.2)

**Schalenmodell** auch Atommodell nach N. Bohr genannt. Das Modell postuliert Gesetzmäßigkeiten für den atomistischen Aufbau der Atome. Elektronen in verschiedenen Schalen unterschiedlicher Energie sind um den Atomkern angeordnet. Sie können ihre Bahnen nur bei Aufnahme oder Abgabe diskreter, d. h. gequantelter Energien verlassen. Mit diesem Modell sind nicht nur die Spektren verschiedener spektroskopischer Untersuchungsmethoden interpretierbar. Das Schalenmodell bildet vielmehr auch die theoretische Grundlage für die Anordnung der Elemente entsprechend der Elektronenkonfiguration ihrer Valenzelektronen im Periodensystem. Siehe auch erweitertes **Bohrsches** Atommodell. (Kap. 3.1, 12)

**Schwarzlichtlampe** emittiert eine für das menschliche Auge nicht wahrnehmbare UV-Strahlung, die weißpräparierte Stoffe zum Aufleuchten bringt. (Kap. 6.2.5)

**SCR-Katalyse** (engl. Akronym für selective catalytic reduction selektive katalytische Reduktion) katalytische Reaktionen zur Entfernung von  $\text{NO}_x$ -Abgasen bei Verbrennungsmotoren. (Kap. 6. 5, 12)

**SE** im Buch gebrauchte und in Publikationen übliche Abkürzung für Seltene Erden, in Englisch sprachlicher Literatur auch als RE (Rare Earth) gebräuchlich.

**Seifen** bezeichnen in der Mineralogie sekundäre Ansammlungen abbauwürdiger Mineralien, die sich durch Unterschiede im spezifischen Gewicht bei Verwitterungs- und Sedimentationsprozessen gebildet und angereichert haben. (Kap. 4.2)

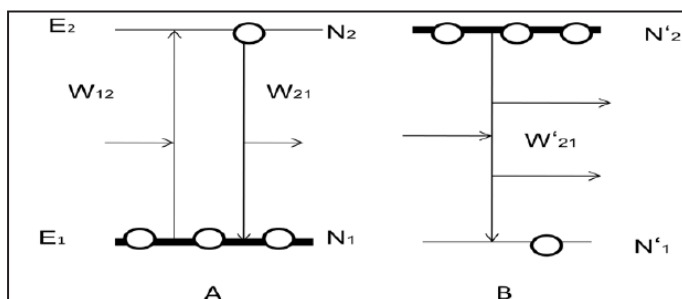
**SEV** Akronym für Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, elektronisches Gerät, das durch Dyoden mit ansteigender Spannung eine Elektronenlawine erzeugt, die durch ein Elektron oder bzw. in der Massenspektroskopie durch einen Teilchen ausgelöst wird. (Kap. 8.2)

**Slurry** (engl. slurry Aufschlämmung) wässrige Aufschlämmung feinkörniger Teilchen von 1 [nm] Durchmesser (molekulardispers), 1 bis 100 [ $\mu\text{m}$ ] Durchmesser (feindispers) oder 0,1 bis 1[mm] Durchmesser (grobdispers). (Kap. 6.4)

**Spektroskopie** (lat. spectrum Erscheinung und griech. skopein schauen) Grundprinzip aller in der Analytischen Chemie genutzten spektroskopischen Untersuchungsmethoden ist die Wechselwirkung einer zu untersuchenden Substanzen, auch Analysenprobe genannt, mit Strahlungen unterschiedlicher Wellenlängen. Die Art der Wechselwirkung kann ein Absorptionsvorgang sein, derart dass das eingestrahlte Wechselfeld selektiv durch die Probe absorbiert wird. Aber auch die Probe kann, in einem Wärmebad hoch erhitzt, selbst zur Strahlenquelle werden und elektromagnetische Strahlung emittieren. Ob Absorption oder Emission, immer finden Vorgänge



im atomistischen Bereich statt und liefern eine Information über den elementaren Aufbau oder die Molekülstruktur des analysierten Materials.



**Abbildung 12.10: Absorptions- und Emissionsprozesse zwischen zwei Energieniveaus  $E_1$  und  $E_2$ , A spontane Emission nach Strahlungsabsorption, B stimulierte Emission nach Besetzungsinversion (Laserprinzip,  $w_{ij}$  Übergangswahrscheinlichkeiten,  $N_i$ ,  $N'_i$  Besetzungszahlen)**

Die ausgetauschte Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$  zwischen den Energieniveaus und die Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung sind über die Beziehungen:  $\Delta E = h c / \lambda$ , bzw.  $\Delta E = h \nu$  miteinander verknüpft, wobei  $c = 3 \cdot 10^8$  [m/s] die Lichtgeschwindigkeit bzw.  $\nu$  die Frequenz [Hz] bzw.  $\lambda$  [m] die Wellenlänge, bzw. ihr reziproker Wert  $1/\lambda$ , die sogenannte Wellenzahl der emittierten oder absorbierten Strahlung definiert. Der Gebrauch der drei Größen: Wellenlänge  $\lambda$ , Wellenzahl und Frequenz  $\nu'$  zur Beschreibung der Resonanzstellen ist sowohl historisch als auch messtechnisch bedingt derart, dass in bestimmten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums entweder die Frequenz ( $106 < \nu' < 108$  [Hz]) oder die Wellenlänge ( $1[\text{m}] > \lambda > 102$  [nm]) präziser messtechnisch zu bestimmen waren. In der IR-Spektroskopie dominiert die Angabe der Absorptionsbanden in Wellenzahlen im Bereich  $100$   $1/\lambda$   $3000$  [cm $^{-1}$ ].

Bei Absorption von Wärmestrahlung können Molekülrotationen (Mikrowellenspektroskopie) oder Schwingungen (Infrarotspektroskopie) und deren Oberschwingungen (NIR-Spektroskopie) ausgelöst werden (Tab. 12.10, Zeilen 1 bis 3). Drehende oder schwingende Bindungsdipole bilden dabei die Resonanzorte der Strahlungswechselwirkung. Man erhält Aussagen über den Molekülaufbau. Für die Elementanalytik sind diese drei Verfahren uninteressant. Erwähnenswert ist aber, dass einige SE-Elemente in diesem Wellenlängenbereich Strahlung emittieren können und deshalb als NIR- oder IR-Strahler genutzt werden.

Findet die Absorption von Strahlung im sichtbaren bzw. im **UV**-Bereich des elektromagnetischen Spektrums statt, erfolgt eine Elektronenanregung. Resonanzorte sind

bei organischen Molekülen nichtbindende oder bindende Elektronen, die auf ein höheres Energieniveau gehoben werden. Dabei erfolgt eine Mitanregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen, sodass stets breite Banden als Absorptionssignale erhalten werden. Bei den SE-Elementen jedoch dominiert die Anregung der nichtbindenden 4f-Elektronen meist ohne Mitanregung anderer Bewegungsformen. Dadurch entstehen schmale Absorptionssignale. Mit der Elektronenabsorptionsspektroskopie lassen sich Moleküle oder Ionen qualitativ und quantitativ untersuchen (Tab. 12.10, Zeile 4).

Die Fluoreszenz stellt die Umkehrung der Absorption durch Elektronenanregung dar. Angeregte Atome oder Moleküle geben unter spontaner Emission Energie unter Fluoreszenzstrahlung ab (Tab. 12.10, Zeile 5). Die Sekundärstrahlung wird bei der analytischen Nutzung der Fluoreszenz senkrecht zur Einstrahlung beobachtet. Auch die Abstrahlung SE-dotierter Leuchtstofflampen und LEDs [19] basiert letztlich auf Fluoreszenzstrahlung.

Die Atomemissionsspektralanalyse (AES) basiert ebenfalls auf der Emission von Strahlung im UV/VIS-Bereich (Tab.12.10, Zeile 6). Die zu untersuchenden Stoffe werden thermisch durch sehr hohe Temperaturen zur Emission von Strahlung angeregt. Sie verdampfen dabei, werden thermolytisch in Atome zerlegt, deren Elektronen in einen energetisch höheren Zustand angeregt werden und unter spontaner Emission wieder den Grundzustand, auch Grundterm genannt [11], einnehmen.

Bei der Atomabsorptionsanalyse (AAS) (Tab. 12.10, Zeile 7) nutzt man die Resonanzabsorption freier Atome, die meist durch einen thermischen Prozess aus dem Probenmaterial erzeugt und von Strahlung einer sogenannten Hohlkathodenlampe durchstrahlt werden zur quantitativen Bestimmung von Elementspuren. Resonanzsort sind Elektronen, die im UV/VIS-Bereich absorbieren.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse [10] (RFA) nutzt Übergänge in den Hauptquantenzahlen  $n$ , d. h. zwischen den Schalen K, L, M,... der Elemente für deren analytischen Nachweis (Tab. 12.10, Zeile 8). Sie kann Elemente ab einer OZ 9 erfassen, also alle SE-Elemente. Die Wellenlänge der Röntgenlinien sind gemäß dem Gesetz von G. J. Moseley dem Quadrat der Kernladungszahl des jeweiligen Elementes umgekehrt proportional.

**Tabelle 12.10: Spektroskopische Verfahren und ihre analytischen Anwendungen [7]**

Pos.	Verfahren	physik. Prozess	Messbereich	Analytik	Anregung
1	FIR	A) <sup>1</sup>	$10 \geq \lambda \geq 10^{-1} [\text{m}]$	Moleküle	Wärmestrahlung
2	IR	A	$10 \leq 1/\lambda \leq 4 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	Moleküle	Wärmestrahlung, VIS-Strahlung
3	NIR	A	$> 750 [\text{nm}]$	Moleküle, Ionen	Wärmestrahlung
4	UV/VIS	A	$200 \leq \lambda \leq 750 [\text{nm}]$	Moleküle, Ionen	UV/VIS-Strahlung
5	Fluoreszenz	E) <sup>2</sup>	$200 \leq \lambda \leq 750 [\text{nm}]$	Moleküle, Ionen	UV/VIS-Strahlung
6	AES	E	$200 \leq \lambda \leq 750 [\text{nm}]$	Multi-Elementanalytik	Plasmaanregung
7	AAS	A	$200 \leq \lambda \leq 750 [\text{nm}]$	Konzentrationsanalytik	Flamme u. Hohlkathodenentladung
8	RFA	E	$10^0 \leq E \leq 10^2 [\text{k eV}]$	Multi-Elementanalytik	Röntgenstrahlung
9	MS (ICP-MS)	I) <sup>3</sup>	$1 \geq MZ^4 \geq 10^3$	Elemente-Moleküle	Elektronen-Strahlung o. ICP-Anregung
10	NMR	A	$10^5 \leq \nu \leq 10^3 [\text{Hz}]$	Moleküle	Radiowellen + Magnetfeld

A)<sup>1</sup> Absorption, E)<sup>2</sup> Emission, I)<sup>3</sup> Ionisation, <sup>4</sup> Masenzahl

Die Massenspektroskopie (Tab. 12.10, Zeile 9) unterliegt eigentlich bei der Routinestrukturuntersuchung nicht der klassischen Resonanzbedingung gemäß Abbildung 12.7. Man ionisiert vielmehr die Probe mit hohem Energieüberschuss thermisch gebildeter Elektronen und trennt durch elektrische und/oder magnetische Felder die gebildeten Ionen nach ihren Massen auf. Insofern liegt bei dieser Analysenmethode eigentlich kein echter Absorptions-Emissions-Prozess gemäß Abb. 12.10, sondern eine Massenfragmentation vor.

Die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (**NMR**) untersucht Molekülstrukturen (Tab. 12.10, Zeile 10). Dabei muss die Probe einem starken, homogenen Magnetfeld ausgesetzt werden, damit die Energieniveaus zur Absorption der Radiofrequenzen sich aufbauen können. Nur Elemente ungerader Neutronen und Protonenzahl können als Beobachtungsort der Untersuchungsmethode dienen. Es sind z. B. bei organischen Molekülen die Isotope  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Für die Analytik der SE besitzt die NMR zwar kaum eine Bedeutung, wohl aber für die darauf aufbauende **MRT**. Und diese Diagnosemethode benutzt Gd-Komplexe als Kontrastmittel. (Kap.3.4, 6, 8, 12)

**Spin/Spinmoment** siehe Bohrsches Atommodell (Kap.3.3, 6.3)

**Spinellstruktur** Kristalltyp von Metalloxiden des Typs  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , wobei A und B Kationen sind, deren Wertigkeitssumme 8 betragen muss und X für O- oder S-Atome steht. Der Begriff wurde vom  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dem „gewöhnlicher“ Spinell abgeleitet. Besonders Interesse besitzen Spinelle mit ferrimagnetischen Eigenschaften, z. B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Kap. 6.4.2)

**Supraleitung** eine Eigenschaft der Stoffe in der Nähe des absoluten Nullpunktes ihren Ohmschen Widerstand zu verlieren, beim metallischen Element Niob z. B. bei  $-262\text{ }^\circ\text{C}$ . Die physikalische Ursache für dieses Phänomen besteht im Zusammenbrechen der atomistischen Magnetfelder im Inneren der Stoffe. Man nutzt die Supraleitung zur Erzeugung starker Magnetfelder sowohl zur klinischen Diagnostik, als auch für Strukturuntersuchungen in der Kernresonanzspektroskopie. (Kap.6.7.3-4)

**Suszeptibilität** (lat. susceptibilis Aufnahme-fähigkeit) siehe Magnetismus (Kap. 12)

**Szintillator** (lat. scintillare funkeln) anorganischer oder organischer Kristall, der beim Durchgang energiereicher Photonen oder geladener Teilchen, z. B.  $\text{He}^{2+}$ , zur Lumineszenz unter Aussenden von sichtbarem Licht oder UV-Strahlung angeregt wird. Lutetiumoxid-orthosilikat ( $\text{Lu}_2\text{OSiO}_4$ ) gehört u.a. zu den SE-haltigen Szintillatoren. (Kap. 6.2.5)

**Thermolumineszenz** eine durch Wärmestrahlung ausgelöste Leuchterscheinung nach vorangegangener Energieaufnahme, siehe Lumineszenz (Kap. 6.2.4, 12)

**Toxizität** (griech. tixikon Pfeilgift, Gift) Eigenschaft eines Stoffes auf den lebenden Organismus schädigend zu wirken. Die Toxizität von Stoffen kann durch verschiedene Verfahren und Messwerte charakterisiert werden (Tab. 12.11). Der LD 50-Wert ist ein statistisches Maß für die Toxizität eines Stoffes oder einer Strahlenmenge, die bei 50% der Versuchstiere, z. B. Ratten, zum Tode führt. Die Angabe erfolgt in  $[\mu\text{g}/\text{kg}]$  Körpergewicht. Sie beträgt z. B. für die Chemikalie NaCN 104  $[\mu\text{g}/\text{kg}]$  und für das

Schlangengift Taipoxin [ $2\mu\text{g/kg}$ ]. Der MAK-Wert legt die an einen Arbeitsplatz bei dauerhafter Einwirkung gestattete Grenzkonzentration chemischer Noxen fest. Der NOEL-Wert einer chemischen Verbindung stellt eine, im Langzeit-Tierversuch ermittelte Dosis dar, bei der kein toxischer Effekt auch bei den Nachkommen der Versuchstiere zu beobachten ist. Der ADI-Wert kennzeichnet die duldbare tägliche Aufnahme einer Noxe und errechnet sich aus dem NOEL mit der Festlegung einer 100-fachen Sicherheit. Die Vorschriften zum Austesten von chemischen oder biologischen Grenzwerten und Parametern sind für EG-Staaten in den **OECD**-Guidelines festgelegt, die Grenzwerte selbst in der **RTECS**-Datei gespeichert und daraus abrufbar. Nützlich für international operierende Unternehmen sind Angaben des **OSHA** bzw. **NIOSH**. Nicht immer liegen toxikologische Angaben zu einer Chemischen Substanz bei RTECS vor oder sind mit den US-Normen identisch. (Kap. 3.4, 12)

**Tabelle 12.11: Toxikologische Parameter Zusammenstellung aus [154]**

Pos.	Begriff	Erklärung
1	<b>LD<sub>50</sub></b>	letale Dosis für 50% der Population
2	<b>MAK</b>	maximale Arbeitsplatzkonzentration
3	<b>NOEL</b>	no observed effect level
4	<b>LOEC</b>	lowest observed effect concentration (niedrigste beobachtete Konzentration)
5	<b>ADI = NOEL/ 100</b>	acceptable daily intake (duldbare tägliche Aufnahme)

**tps** (engl. Akronym für transmutation per second Anzahl der Zerfallsakte pro Sekunde) Aktivität eines radioaktiven Stoffes, bei dem eine Zerfallsrate von  $3,7 \cdot 10^{10}$  Zerfällen je Sekunde stattfindet, auch massebezogen als spezifische Aktivität der Stoffe in Form Ci/kg gebraucht. (Kap.6.9, 12)

**Tracer** (engl. trace Spur) meist radioaktiv markierte Substanz, die nach Einbringen in den lebenden Körper am Stoffwechsel teilnimmt, aber ohne die Körperfunktionen zu beeinträchtigen und unterschiedliche Untersuchungen ermöglicht. (Kap. 6.8.1)

**Transluzenz** partielle Lichtdurchlässigkeit von keramischen Werkstoffen, z. B. von hochreinem ( $>99,7\%$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Anwendung in der Photoelektronik bzw. bei Metallhalogenlampen. (Kap. 6.2.7)

**UP-Konverter** (engl. up nach oben) sogenannte Aufwärtswandler, elektrische oder optische Bauteile, die eine niederenergetische Anregung zu einem höher- energetischen Ausgangssignal wandeln, bei Photolumineszenz-Erscheinungen z. B. die Konvertierung von IR-Strahlung in sichtbares Licht. Aber auch die Umkehrung, höherfrequente Strahlung in niederfrequenter zu transformieren, ist durch Lumineszenz-Prozesse organisierbar. (Kap.6.2.3)

**Urban mining** (engl. urban mining städtischer Bergbau) organisiertes Sammeln von Altmaterialien zu ihrer Wiederverwertung. Dabei stellen die Ballungsgebiete Quellen (Minen) zur Wiederverwertung von Rohstoffe dar. Der Mensch als Konsument wird in der Kreislaufwirtschaft zugleich Produzent wertvoller Rohstoffe. (Kap.4, 7)

**USGS** (engl. Akronym für U. S. Geological Survey geologische Erkundungen der USA) Veröffentlichungen vom US Innenministeriums, die sich in vier Geschäftsbereichen mit Problemen von Geologie, Geographie, Wasser und Biologie beschäftigen. (Kap.4)

**UV** Abkürzung für Ultraviolett, Teil des elektromagnetischen Spektrums im Bereich von 190 bis 400 [nm], mit den Teilbereichen UV - C 190 bis 280 [nm], UV - B 280 bis 320 [nm] und UV - A 320 bis 400 [nm]. Jeder dieser Bereiche lässt sich bei Verwendung entsprechend dotierter LEDs gezielt einstellen und dient für unterschiedliche Applikationen: der UV - C Bereich zur Desinfektion von Wasser, Luft oder Oberflächen. Den UV - B Bereich nutzt man zur Behandlung von Hautkrankheiten bzw. für Bräunungslampen. Im UV - A Bereich findet photochemisch die Bildung von Vitamin D in der Haut statt. In allen drei Bereichen lassen sich gezielt photochemische Reaktionen durchführen. (Kap.3.3, 6.2)

**UV/VIS** (engl. Akronym für ultraviolet visible spectroscopy Spektroskopie im UV- und sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums) Analysenmethode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Molekülen oder Ionen. (Kap. 8)

**Verdet-Konstante** siehe Faraday-Rotator (Kap. 6.2.10, 12)

**WEEE-Direktive** (engl. Akronym für Waste of Electrical and Electronic Equipment Abfall von elektrischen und elektronischen Geräten) EG-Richtlinie 2002/96, die seit 2005 den Umgang mit Elektrik- und Elektronik-Schrott regelt, bis hin zur recyclingfähigen Gestaltung von Produkten, in der Bundesrepublik Deutschland durch das Elektro- und Elektronikgesetz (ElektroG) vom 24. 3. 2006 umgesetzt. (Kap. 7.4)

**Xenotim** Wortkombination zusammengesetzt aus (griech. kenos vergeblich, scheinbar und time Wert) der Begriff basiert auf der ursprünglich falschen Annahme, dass das im Mineral enthaltene Y ein neues, bis dahin unbekanntes Element wäre. (Kap.4.2)

**YAG** Yttrium-Aluminium-Granat, siehe Granat (Kap. 6.2)





Vorliegende Schrift einschließlich all seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt.  
Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechts ist ohne Zustimmung  
der Verfasser unzulässig.